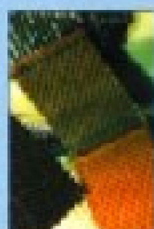
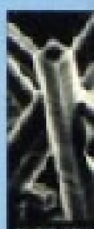
中国材料工程大典

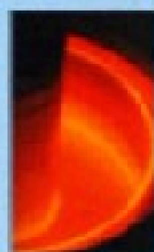
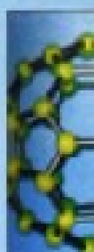
中国机械工程学会　中国材料研究学会



中国材料工程大典编委会

第 6 卷　高分子材料工程（上）

杨鸣波　唐志玉　主编



化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会



中国材料工程大典编委会

第6卷 高分子材料工程（上）

杨鸣波 唐志玉 主编



化学工业出版社

·北 京·

（京）新登字039号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国39位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第6卷，高分子材料工程（上）。主要内容包括：塑料工程和有机纤维等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理高分子材料工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第6卷，高分子材料工程．上/杨鸣波，唐志玉主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7308-9

Ⅰ．中…　Ⅱ．①杨…②唐…　Ⅲ．①材料科学　②高分子材料　Ⅳ．①TB3　②TB324

中国版本图书馆CIP数据核字（2005）第094446号

中国材料工程大典
第6卷
高分子材料工程（上）
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
杨鸣波　唐志玉　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：凌亚男
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号　邮政编码：100029）
购书咨询：（010）64982530
（010）64918013
购书传真：（010）64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本880mm×1230mm 1/16　印张65　字数3086千字
2006年3月第1版　2006年3月北京第1次印刷
ISBN 7-5025-7308-9
定价：170.00元

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　言

《高分子材料工程》卷是《中国材料工程大典》卷目之一。

高分子材料是现代工业和高新技术的重要基石，已经成为国民经济基础产业以及国家安全不可或缺的重要保证。由于高分子材料具有许多优良性能，适合现代化生产，经济效益显著，且不受地域、气候的限制。因而高分子材料工业取得了突飞猛进的发展。如今高分子材料已经不再是传统材料的代用品，而是与金属、水泥、木材并列，在国民经济和国防建设中扮演着重要作用。

我国已是高分子材料的生产大国，年消费量超过3000万吨。但还不是强国，不仅产品竞争力有待提高，产量也不能满足国内需求。因而尽快从高分子材料的消费大国向生产强国转变，需要高分子科学界与工程界的通力合作，开展多方位的创新研究，从而提高高分子材料工业的竞争能力，实现高分子材料工程领域的持续发展，尽快缩短与先进国家的差距。这就是编写此书目的。

本书取材和编写以"系统、新颖、实用、便查"为特点，整体结构上既立足全局，又突出重点。以高分子材料品种为基础，以加工成形和改性为线索，以获得优质产品或某些特定性能为目标，给予了较为全面系统的总结。因此，本书较完整地反映了高分子材料工程领域的现状和所取得的成就，具有较好的科学性、先进性和实用性。

本书内容包括：概论、塑料工程、有机纤维、橡胶工程、高分子胶黏剂、功能高分子和皮革材料，共7篇90章约550万字。由全国相关专业的专家教授60余人参加编写，最后由杨鸣波和唐志玉统稿。参加编写的主要单位有：四川大学、天津科学技术大学、东华大学、大连轻工业学院、华北工学院和四川广汉星辉塑胶股份有限公司等，历时3年多完稿。

各篇主编如下：

第1篇	概论	杨鸣波	唐志玉
第2篇	塑料工程	吴智华	
第3篇	有机纤维	叶光斗	徐建军
第4篇	橡胶工程	谢邦互	
第5篇	高分子胶黏剂	朱如瑾	
第6篇	功能高分子	罗祥林	
第7篇	皮革材料	张　扬	

本书主要供从事高分子材料工程的科学技术人员查阅使用，也可供科研人员、管理人员和高等院校师生参考。

借本书出版之机会，我们要衷心感谢中国机械工程学会、中国材料研究学会、中国材料工程大典编委会强力支持和鼓励，也要感谢有关单位和个人的支持和帮助，更要感谢各位作者的精心尽责和刻苦努力！

最后，由于编撰者水平所限，书中不当，甚至疏漏之处，诚请读者不吝指出，深表谢忱！

杨鸣波　唐志玉

2005年12月6日

目　录

第1篇

概 论

主 编 杨鸣波 唐志玉
编 写 杨鸣波 唐志玉 刘正英
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第 1 章　高分子材料的发展

1　发展历程

1838 年，A. Parker 制备出了第一种称为硝酸纤维素的人造塑料，并在 1862 年伦敦的国际展览会上展出。1840 年，Goodyear 和 Hancock 开发天然橡胶的硫化技术，达到了消除橡胶的黏性增加弹性的目的，从而使得天然橡胶性能发生改变并得到了广泛的应用。1851 年，硬质橡胶实现商品化。

1870 年，美国人 J. Hyatt 在高温高压下制备了低硝酸含量俗称为赛璐珞的硝酸纤维素。这是第一种具有商业价值的塑料，也是在 1907 年 Bakeland 开发出酚醛塑料前唯一的商品塑料。而由苯酚和甲醛反应制得酚醛塑料则是最古老真正意义上的合成塑料。

1922 年，H. Staudinger 提出：所有的塑料、橡胶和纤维素一类的材料都是聚合物或称大分子，从而动摇了传统胶体理论的基础。在 19 世纪对大多数研究者而言，分子量超过 10 000 g/mol 的物质似乎是难以想象的，他们把这类物质同由小分子稳定悬浮液构成的胶体系统视为同一物质。Staudinger 否定了这些物质是有机胶体的观点，并假设那些称为聚合物的高分子量物质是由共价键形成的真实大分子，同时在其大分子理论中阐明聚合物由长链构成，链中单体（或结构单元）通过共价键彼此连接。较高的分子量和大分子长链特征决定了聚合物独特的性能。尽管一开始他的假设并不为大多数科学家所认可，但最终这种解释得到了合理的实验证实，为工业化学家们的工作提供了有力的指导，从而使得聚合物的种类迅猛地增长。直到这时，塑料、橡胶和相似的天然材料的本质才被人们所认识。为此，1953 年，Staudinger 获得了诺贝尔化学奖。现在人们都已非常清楚：塑料以及橡胶、纤维素、DNA 等很多物质都是大分子。

从 1930 年开始，聚合物的数量和应用都出现了很大的增长。在 20 世纪 30 年代，化工公司启动了一系列对我们社会产生了巨大影响的基础研究计划。例如，杜邦公司的 Wallace Carothers 开发了多种结构确定的聚合物材料，并研究了这些材料结构对其性能的影响。这一研究成果在 1939 年促成了尼龙的商品化。与此同时，英国的 ICI 公司成功完成了合成聚乙烯的商业化过程。1955 年，德国的 K. Ziegler 和意大利的 J. Natta 使用特殊的催化剂在低温低压下制得了聚乙烯。他们因在开发具有独特立构规整功能的新型聚合反应催化剂方面做出的贡献，分别于 1964 年和 1965 年获得了诺贝尔化学奖。20 世纪 70 年代发展了用溶液和气体合成线形聚乙烯的技术。20 世纪 80 年代中期和 90 年代初期，新型聚合物的开发实现了更多的突破。由 Natta 在 20 世纪 50 年代中期发现的单点催化剂，1954 年实现了间规立构聚苯乙烯的商业化，1984 年实现了聚丙烯的商业化，90 年代初期实现了聚乙烯的商业化。

高分子材料的发展历程如表 1.1-1 所示。

至此，随着高分子化学、高分子物理以及高分子材料工程的不断发展，越来越多的塑料、橡胶、化纤，以及高分子制作的涂料、黏合剂等纷纷问世，并得到了广泛的应用。现在高分子材料已经渗透到人类活动的各个方面，在航空、航天、电子、电讯、交通、能源、农业、日用领域，无处没有活跃着由小分子单体连接而成的长链大分子材料。

表 1.1-1　高分子材料发展历程

时　间	事　　件
15 世纪	美洲玛雅人用天然橡胶做容器，雨具等生活用品
1839 年	美国人古德伊尔（Charles Goodyear）发现天然橡胶与硫黄共热后明显地改变了性能，使它从硬度较低、遇热发黏软化、遇冷发脆断裂的不实用的性质，变为富有弹性、可塑性的材料
1869 年	美国的海厄特（John Wesley Hyatt，1837～1920）把硝化纤维、樟脑和乙醇的混合物在高压下共热，制造出了第一种人工合成塑料“赛璐珞”（cellulose）
1887 年	Count Hilaire de Chardonnet 用硝化纤维素的溶液进行纺丝，制得了第一种人造丝
1909 年	美国人贝克兰（Leo Baekeland）用苯酚与甲醛反应制造出第一种完全人工合成的塑料——酚醛树脂
1920 年	施陶丁格（Hermann Staudinger）发表了“关于聚合反应”（Uber Polymerization）的论文提出：高分子物质是由具有相同化学结构的单体经过化学反应（聚合），通过化学键连接在一起的大分子化合物，高分子或聚合物一词即源于此
1926 年	瑞典化学家斯维德贝格等人设计出一种超离心机，用它测量出蛋白质的分子量：证明高分子的分子量的确是从几万到几百万
1926 年	美国化学家 Waldo Semon 合成了聚氯乙烯，并于 1927 年实现了工业化生产
1930 年	聚苯乙烯（PS）发明
1932 年	施陶丁格总结了自己的大分子理论，出版了划时代的巨著《高分子有机化合物》成为高分子化学作为一门新兴学科建立的标志
1935 年	杜邦公司基础化学研究所有机化学部的卡罗瑟斯（Wallace H. Carothers，1896-1937）合成出聚酰胺 66，即尼龙。尼龙在 1938 年实现工业化生产
1930 年	德国人用金属钠作为催化剂，用丁二烯合成出丁钠橡胶和丁苯橡胶
1940 年	英国人温费尔德（T.R.Whinfield，1901～1966）合成出聚酯纤维（PET）
1940 年	Peter Debye 发明了通过光散射测定高分子物质分子量的方法
1948 年	Paul Flory 建立了高分子长链结构的数学理论
1950 年	德国人齐格勒（Karl Ziegler）与意大利人纳塔（Giulio Natta）分别用金属络合催化剂合成了聚乙烯与聚丙烯
1955 年	美国人利用齐格勒-纳塔催化剂聚合异戊二烯，首次用人工方法合成了结构与天然橡胶基本一样的合成天然橡胶
1956 年	Szwarc 提出了活性聚合的概念，此后发展了阴离子活性聚合、阳离子活性聚合、配位活性聚合和自由基活性聚合等技术

续表 1.1-1

时 间	事 件
1958年	德国拜尔公司在1953年申请芳香族双酚A型聚碳酸酯专利，并在1958年实现了工业化生产
1959年	1942年美国杜邦公司发表了第一篇制造聚甲醛的专利，1959年杜邦公司首先实现了均聚甲醛的工业化生产
1965年	1964年美国通用电器公司第一次发表聚苯醚生产技术的专利，1965年在纽约开始工业化生产
20世纪60年代	聚酰亚胺作为杂环聚合物，是在20世纪60年代首先由美国杜邦公司实现工业化生产
1970年	1967年美国塞兰尼斯公司开发出了聚对苯二甲酸丁二醇酯，并在1970年首先实现工业化生产
1971年	S. L. Wolek发明可耐300℃高温的Kevlar
20世纪70年代	美国科学家Heeger，MacDiarmid和日本白川英树的一项发现，改变了高分子只能是绝缘体的观念，在塑料导电研究领域取得突破性的发现，这一领域的开创性研究“导电聚合物”获得2000年诺贝尔化学奖
1990年	剑桥大学R. H. Friend等在Nature上首次报道了高分子电致发光现象
1991年	EXXON公司首次在1.5万吨的装置上合成出茂金属聚乙烯，日本出光石油化学公司1997年投产0.5万吨/年的茂金属间规聚苯乙烯装置
1991年	诺贝尔奖获得者、法国物理学家德热纳在诺贝尔奖授奖会上以“软物质”为演讲题目，用“软物质”一词概括复杂液体等一类物质，得到广泛认可
1995年	北欧化工公司独立开发的北星（BORSTAR）双峰聚乙烯专利技术在芬兰波尔沃（PORVOO）工厂成功地进行了工业化，正式投产

2 发展现状

在高分子材料得到广泛应用的同时，高分子化学和高分子物理以及高分子材料工程技术也取得了一系列突破性的进展。茂金属催化剂的应用使聚丙烯、聚苯乙烯等实现了间同聚合，并突破了齐格勒－纳塔催化剂的缺陷，实现了聚丙烯的多元共聚，获得了新型的聚丙烯材料和乙丙类热塑性弹性体。原子转移自由基聚合方法的出现，设计、合成了不同种类的树枝状及支化高分子、嵌段聚合物。高分子光电信息材料在导电高分子、高分子半导体、发光材料、非线性光学材料、磁性材料等方面的研究都获得很大进展。20世纪70年代中期，美国科学家Heeger、MacDiarmid和日本白川英树有关导电高分子材料的研究成果，改变了高分子只能是绝缘体的观念，在塑料导电研究领域取得突破性的发现，这一领域的开创性研究“导电聚合物”获得2000年诺贝尔化学奖。具有光、电、磁活性的导电聚合物成为对物理学家和化学家都具有重要意义的研究领域。导电聚合物在发光二极管、太阳能电池、移动电话和微型电视显示装置等领域不断找到新的用武之地。基于聚合物的显示器件已进入实际应用的阶段，而且将很快进入平常百姓家中。聚合物微球、聚合物纳米线和管、树枝状大分子的研究不断取得令人吃惊的进展，并有可能在生物医用材料、微电子材料、光电功能材料、磁性材料等领域得到广泛应用。在生物医学高分子领域，具有生物活性的物质或与细胞相结合的生物高分子材料——生物活性物质的研究，可能开发出能产生特殊的细胞响应，从而能诱导、发展成有生命力的新生组织的生物材料。

高分子物理中高分子凝聚态是现代分子科学中最为活跃的研究领域之一。高分子具有软物质（soft matter）的最典型的特征，即易于对外场作出响应。软物质不仅在一般的剪切作用下可发生畸变和流动，而且小的热涨落也会对其性质带来重要的影响。软物质包括高分子、生物大分子、液晶、胶体及乳胶和微乳胶等。软物质在物质科学的研究中被越来越多地涉及，从而产生了研究软物质的专门学科——软物理（soft physics）。高分子凝聚态及其软物质特性为分子科学研究前沿提供了丰富多彩和极具挑战性的研究内容。

我国的高分子材料的研究起步于20世纪50年代初，通过高分子化学、高分子物理、高分子成形加工和高分子反应工程等学科和产业部门的合作，已经开发出了一批高分子材料及生产技术。目前，我国塑料合成树脂产量居世界第四位，塑料机械是最大生产国，塑料制品总产量突破2 000万吨，居世界第二位，我国已步入世界塑料大国的行列。我国塑料制品业是近几年发展速度较快的行业之一，增长速度一直保持在10%以上，塑料合成树脂与添加剂、塑料加工机械与模具、塑料加工与应用等三大支柱行业都呈现大幅度增长。我国是高分子材料的消费大国，年消费量超过3 000万吨，但还不是强国。不仅产品的竞争力有待提高，产量也不能满足国内的需求。尽快完成从高分子材料的生产和消费大国到强国的转变，发挥高分子材料对传统产业的改造、对新兴产业的兴起的支撑作用，需要高分子科学与工程界的通力合作，需要展开多方位的创新研究，从而实现高分子材料产业的持续发展。

3 展望

3.1 高分子化学领域

高分子的控制合成的目标是力图通过精细的聚合反应得到预期结构的高分子材料，从而最终达到度身定制的境界。即实现对高分子的化学组成、化学结构、序列结构、立体结构、拓扑结构、分子量、分子量分布等内容的控制。活性阴离子聚合最早在合成具有预计分子量的单分散聚合物、嵌段共聚物、接枝聚合物、星形聚合物方面等方面获得成功。可控/活性自由基聚合与树枝状/超支化高分子的合成是近十年来高分子合成方面的最大亮点。同线性高分子比较，支化/超支化高分子的基本性质如刚柔性、分子间链段间的相互作用、构型和构象、结晶和熔融等方面都明显地不同。此外，支化/超支化高分子具有多端基和相应的可修饰多官能团，为进一步的功能化带来更大的空间。特别是树枝状分子，除了具有上述特点外，还具有三维对称的球形、外紧内松的空间分布，可以包容许多有机、无机化合物，在化学、生命科学、纳米技术和光电磁功能材料方面将发挥重要作用。超分子高分子和利用单体分子的自组装合成特定结构的高分子也是重要的发展方向。

3.2 高分子物理领域

高分子凝聚态是现代分子科学中最为活跃的研究领域之一。几乎所有作为材料的高分子都是以凝聚态为基础。高分子巨大的分子尺寸决定了分子运动行为具有小分子所没有的多重性，表现为各种尺度上分子链段的协同运动，从而导致了高分子凝聚态通常处于体系自由能局域极小的亚稳态，并有对外界的微弱刺激有敏感的响应特征，即具有典型的软物质特性。因此，高分子凝聚态及其软物质特性为分子科学研究前沿提供了极其多样和富有挑战性的对象。

当前，软物质物理研究对象主要来自化学和生命中的有机物质，研究重点已从凝聚态物理传统的相互作用能量机制变成动力学机制和熵效应起作用，其贡献对软物质有序结构的形成规律的探索带来新的机遇。聚合物作为最主要的软物质，面临着新的挑战。在该领域研究的突破，可能会带来高分子材料设计、开发、加工以及应用方面的重大进展，从而最终实现材料的预先设计和性能预测。

3.3 高分子材料成形加工

高分子材料的性能并不仅仅是由聚合物的微观化学结构所决定，往往更依赖于材料介观形态结构。从聚合物原料到获得可供使用的高分子材料及制品必须经过输运、熔融、混合、复合、化学改性等加工与成形过程。在这个过程中，温度场、流场、其他物理与化学场交织在一起，也即在由近平衡场、远离平衡场所组成的复杂体系中，聚合物等组成物的各层次内部结构经历着复杂的物理与化学变化。因此，高分子材料成形加工成了与化学、物理一起组成的材料科学中相互交叉的三元环中必不可少的一环。如何预测与控制加工过程中材料的各层次结构的变化，以获得高性能高分子材料是当前与今后几十年各国科学家与工程师们所追求的目标。它承担了材料科学与工程、理论与应用相结合的任务。

加工过程是聚合物的定构（structuring）过程，其理想境界是在温度场、流动场以及可控的化学反应综合作用下形成预期的形态和性能，从而真正实现材料的度身定制。因此，通过成形加工方法控制高分子材料的形态和性能是获得高性能高分子材料的重要手段，高分子成形加工就是利用加工中的外场控制材料的化学结构、凝聚态结构以及相态结构。目前，科学家们关注的焦点是如何从微观到介观再到宏观等不同尺度上关联地研究聚合物的行为，进而实现高分子凝聚态结构、形态和性能的多尺度连贯。迄今为止，无论是理论上还是实验上，还没有做到多尺度上的连贯性，一个尺度上的理论与实验只能解决这一个尺度上的问题，还无法一致贯通地从分子设计做到材料加工。

所以，高分子材料成形加工的重要研究内容是研究在复杂外场（剪切力、振动力、温度、压力等）的作用下熔融态高分子链的运动、相态及结构的形成规律和控制方法，从而发展聚合物成形加工的新方法和新技术，实现高分子材料的工程化、高性能化和功能化。

3.4 天然高分子材料

天然高分子是人类最早认识和利用的高分子材料，在人类进化、社会进步和经济发展的过程中起过不可或缺的作用。迄今为止，人类利用天然高分子的方式，除了食用和燃烧之外，主要有以下几种：①利用它的自然形式，如木材、棉花和羊毛；②将天然高分子进行化学或物理改性，如造纸、改性淀粉、改性纤维素等；③将天然高分子进行发酵，生成各种化学品；④将天然高分子进行干馏或其他处理，生成基本化工原料或燃料，如甲醇和乙醇等。但是，人类对天然高分子材料利用的程度和水平还是很低的，很多纤维素、木质素和淀粉还是消耗于腐烂和燃烧。已经得到利用的天然高分子，除了少数精细化学品和药物以外，价值都很低。

聚乳酸纤维是一种新型的可完全生物降解的合成纤维，可从谷物中取得，其制品废弃后在土壤或海水中经微生物作用可分解为二氧化碳和水，燃烧时不会散发毒气，不会造成污染。由玉米、甘蔗或甜菜通过发酵和蒸馏的方法提取乳酸，聚合成聚乳酸，通过溶液纺丝方法得到聚乳酸纤维。聚乳酸纤维具有与聚酯几乎同等的强度和伸长，弹性模量较低，其织物比较柔软，是一种优良的面料原料。可以加工成短纤维、复丝和单丝形式，与棉、羊毛或黏胶等可分解性纤维混纺，可制得类似丝的织物，制成内衣和衬衫等服装，耐用且吸湿性好，具有优良的形态稳定性和抗皱性能。聚羟基脂肪酸酯（PHA）是很多微生物合成的一种细胞内聚酯，并且是一种天然的、结构多变的绿色高分子材料。它具有良好的生物相容性、生物可降解性和可热加工性，还具有非线性光学活性、压电性、气体阻隔性等许多高附加值性能，在包装材料、黏合材料、衣料、器具类材料、电子产品、农业产品、自动化产品等领域具有潜在的广泛应用，已经成为近年来绿色高分子材料领域最为活跃的研究热点。PHA 生产的另一条可行的途径是利用转基因植物种植来实现。目前，已在拟南芥、烟草、马铃薯、棉花、油菜、玉米、苜蓿等植物中实现了包括 PHB、PHBV 以及中长链 PHA 等不同 PHA 的合成。PHA 和其他天然高分子生物合成上的重大突破，可能会给高分子材料的生产带来革命性的改变。

3.5 生物高分子材料

生物医用材料是现代临床医学发展的重要物质基础，其产业规模虽然不大，但知识密集，产出很高，因此世界各国对此均十分重视，其发展势头十分强劲。生物医用高分子材料是多学科交叉、渗透所形成的边缘学科，它已经显示出无限的生命力。生物高分子物质是与生物相关高分子物质的总称，也是具有高分子量的生物材料的总称。

目前，生物材料已不单纯是为了制备用于诊断和治疗以及修复手术中所应用的植入物等医疗器件的无生命材料，而是已经发展成能同具有生物活性的物质或细胞相结合的生物材料-生物活性物质的复合体，可以替代、修复人体组织或器官中有缺损或坏死的活组织，并具有器官的功能。因此“生物材料”也已不再是“无生命材料”，而是成为了在生理环境中能与活体细胞相互作用、产生特殊的细胞响应，从而能诱导、发展成有生命力的新生组织的有生命材料。

对生物活性高分子的研究，将从研究材料与细胞的相互作用入手，在了解、记录材料与生物活性物质或与细胞间信息传递模式的基础上，通过分子设计和分子的化学和结构模拟、调控，制备具有仿生功能的生物活性高分子材料。生物高分子材料将具有一定的生物活性，能满足细胞和生物活性物质所需的生物性能、组织学性能和力学性能的要求，因此生物活性高分子材料与传统的高分子材料、传统的生物医用材料间存在着极大的差别。生物活性高分子的显著特征是它是一门与细胞生物学、生物信息学等学科相互交叉、相互渗透的全新的高分子科学。近年来，生物医用高分子材料的研究与发展突飞猛进，从人工器官到高效、定向的高分子药物控制释放体系的研究，几乎遍及生物医学的各个部门，对国民经济的发展已显示出十分重要的作用。

3.6 功能高分子材料

功能高分子是在 20 世纪 60 年代末迅速发展起来的新型高分子材料。它是指对物质、能量和信息具有传输、转换或储存作用的高分子及其复合材料，通常也可简称为功能高分子材料。功能高分子之所以发展迅速，是因为除了具有质量轻、易加工、可大面积成膜、原材料来源广泛等优点。功能高分子的内容丰富、品种繁多、发展迅速，已成为新技术革命必不可少的关键材料，并将对 21 世纪人类社会生活产生巨大影响。

20 世纪 90 年代以来，以共轭高分子为代表的新型有机半导体材料引发了一场光电子器件领域的革命，它们已经被广泛用于制备新一代平板显示器、激光器、生物及化学传感器、场效应晶体管和太阳能电池等，并在此基础上诞生了一门新兴学科——有机电子学/光电子学或称为塑料电子学/光电子学。

高分子电致发光材料因具有来源广、通过分子设计可以得到全色发光、响应速度快、成形加工简便、可实现柔性显示、易实现大面积器件及功能集成等特点，受到了人们的广泛关注。在不久的将来，高性能高分子平板显示器件必将成为现实。从器件而言，实用化的全色显示技术、柔性显示技术、微型及超大尺寸显示技术、高分辨显示技术、封装技术、集成技术、有源驱动等将是发展的重点。

3.7 高分子复合材料

复合材料的出现是金属、陶瓷、高分子等单质材料发展的必然结果，是各种单质材料科学与工程学知识的综合，也是这些单质材料科学与技术的升华。树脂基的复合材料的兴起与发展极大地丰富了现代材料的家族，为人类社会的发展开辟了无限的想象与实践空间，也为传统材料科技的持续发展注入了强大的生机与活力。

先进复合材料发源于以航空、航天、空间、电子为代表的现代高技术领域，是支撑这些领域不可缺少、不可替代的重要物质基础之一，是世界强国竞相发展的核心技术，也是我国的重点发展领域。此外，航空航天复合材料从来就是带动交通运输行业结构材料科技进步的先锋，特别是我国正在大力发展的高速列车、轻轨列车、地铁、高速电梯乃至各类汽车、船舶等，都大量使用到先进的结构复合材料、轻量化的复合材料和结构-功能一体化的复合材料及其制品等，这个领域的复合材料需求预计将形成年均数百亿元人民币的市场份额。其次的市场包括基础工程建设（桥梁、公路设施等)、海洋工程（海上采油平台、近海岸工程设施等)、能源(风力发电)、体育器材与设备以及生物医用复合材料等。

3.8 通用高分子材料

通用高分子材料主要包括：聚丙烯、聚乙烯等五大品种塑料，顺丁橡胶、丁苯橡胶等合成和天然橡胶，涤纶、腈纶等合成纤维。通用高分子材料占了材料工业的重要部分，它的高性能化对提高人们生活水平、加强国防工业建设、提高国民生产总值有重要意义。

通用高分子材料无论在国际还是在国内都是用量最大、应用面最广的材料之一。而且通用高分子材料随其性能的改进和提高，加之回收容易、利于环保，在工程应用上正显得日益重要。通用高分子材料已在汽车、家用电器和办公设备三个方面替代部分工程塑料，用量也在不断增加。

目前，我国通用高分子材料还处于粗犷应用阶段，专用料品种少难以满足日益增长的需求，因此往往只能折中选择使用，极大程度地降低了制品的生产效率、使用性能和经济效益。高性能化不仅能够提高材料特定性能，而且在同样条件下能够减少原材料用量，降低成本提高效益，同时由于高性能化过程的专门化度身定制，材料对后期工程过程的适应性强，可以较大幅度提高生产效率。

因此，通过各种途径实现通用高分子材料的高性能化和功能化，不仅可以增加国产专用料的品种，而且可以打破国外的垄断，带动和促进下游相关产业的发展，在推动我国国民经济发展和提高人民生活水平方面起到非常重要的作用。

通用高分子材料高性能化的途径主要有二，一是通过分子设计，在反应器内实现高性能化；二是对反应器生成的高分子材料改性实现高性能化。

在反应器内实现高性能化主要是通过分子设计研究开发新的催化剂及合成工艺从通用的烯烃等原料出发获得高性能树脂。通过多相高分子体系优化设计的合金化技术以及成形中的形态控制技术获取预期凝聚态结构，从而实现材料的高性能化或功能化。

解决高分子材料面临日益增长的环境压力的最直接办法是对材料回收利用。与传统观念不同的是：回收利用不是降低使用要求，而是通过高性能化技术保持材料原有性能，甚至提高性能或使其功能化，从而不改变其服役行为。同时，不怀疑随着裂解催化技术以及相应技术的发展，聚合物可以方便地转化为可聚合的单体，并合成为不同的聚合物材料而再次使用。因此，科学合理的回收技术和方法至关重要，而且有效的技术和方法是与材料应用阶段和科学技术发展水平相适应的。

编写：杨鸣波（四川大学）

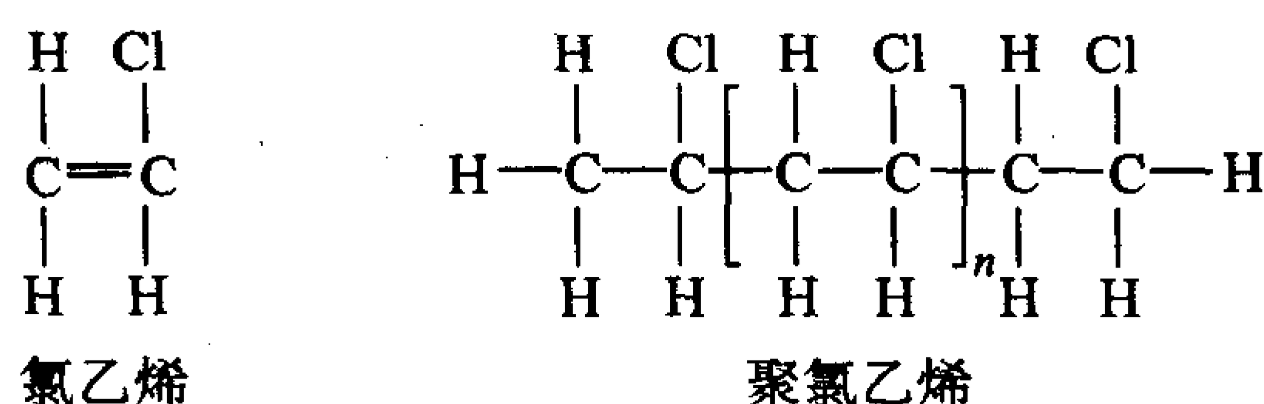
第2章 结构与性能

1 聚合物链的近程结构

高分子链的近程结构包括高分子链的组成及构型两方面。高分子链的组成可以从链节的化学组成、结构单元的键接方式和高分子的几何形状等几个方面来进行讨论，此外，共聚物高分子链的序列结构等也需要提及。

1.1 结构单元的化学组成

人们通过长期的实践和研究建立了高分子是链状结构的概念，即高分子聚合物是由成千上万个小分子单体通过聚合成为以共价键结合起来的长链分子。也就是说高分子是由简单的结构单元重复连接而成的长链分子，链节数目可以相同也可以不同，不同的化学组成的单体，可以聚合成不同的聚合物。高分子链中重复结构单元的数目称为聚合度。例如，氯乙烯和聚氯乙烯结构式如下：



结构单元的化学组成本质地决定着聚合物的物理和化学性能。

分子主链全部由碳原子以共价键相连接的碳链高分子，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、顺式聚1，4-丁二烯等，它们大多由加聚反应制得。这是在工业生产中产量最大、用途最广的一类高分子产品，它们具有原料价格低廉易得、可塑性好、容易成形加工等优点，也有易燃、易老化、耐热性差等缺点。

分子主链中除含有碳外，还有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接的杂链高分子，如聚甲醛、聚酰胺和聚砜等。这类聚合物是由缩聚反应或开环聚合制得。由于主链带有极性，所以较易水解。但其耐热性、强度均较高，故通常用作工程塑料。

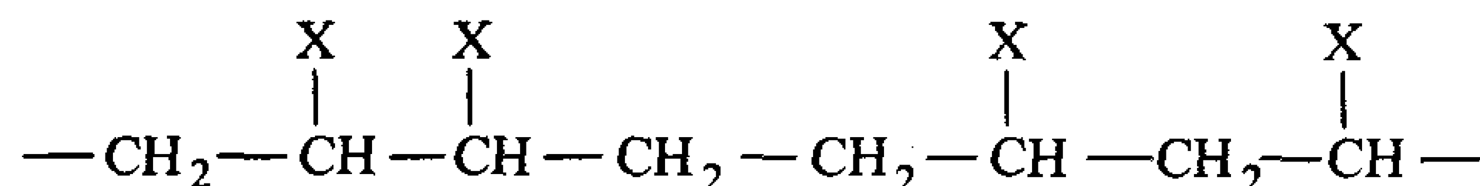
主链中含有硅、硼、磷、铝、钛、砷、锑等元素的高分子称为元素高分子。其中一大类为元素有机高分子，主链不含碳原子，而是由上述元素和氧组成，侧链含有取代基，例如聚硅氧烷等。其优点为具有无机物的热稳定性和有机物的弹塑性，缺点是强度较低。另一类为无机高分子，其大分子主链上不含碳元素，也不含有机取代基，只由其他元素组成，例如氯化磷腈等。它们的耐高温性能优异，但强度较低。

1.2 链结构单元的键接方式

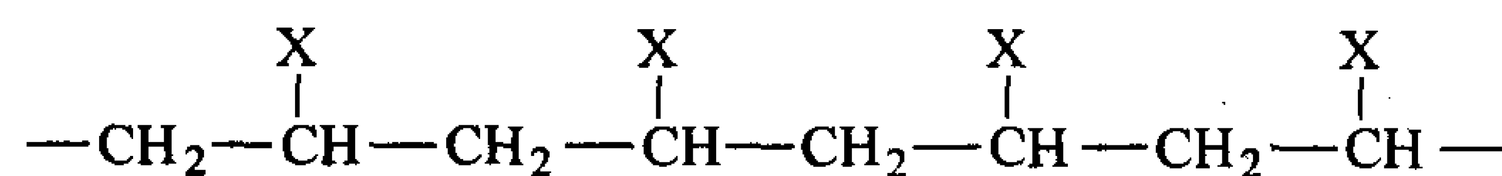
键接方式是指结构单元在高分子链中的联结方式。尽管高分子链的化学组成相同，如果结构单元在高分子链中的键接方式不同，聚合物的性能也会有很大差异。在缩聚过程中结构单元的键接方式一般是明确的，但在加聚过程中单体的键接方式可以有所不同。

对聚乙烯这类聚合物，由于单体分子完全对称，单体在分子链中的键接方式只有一种，而对于不对称的单烯类单体，例如 $CH_2═CHX$，如果把有取代基的一端称为“头”，把亚甲基的一端称作“尾”，那么它在聚合时就可能有头-尾键接和头-头（或尾-尾）键接两种方式：

头-头（或尾-尾）键接：

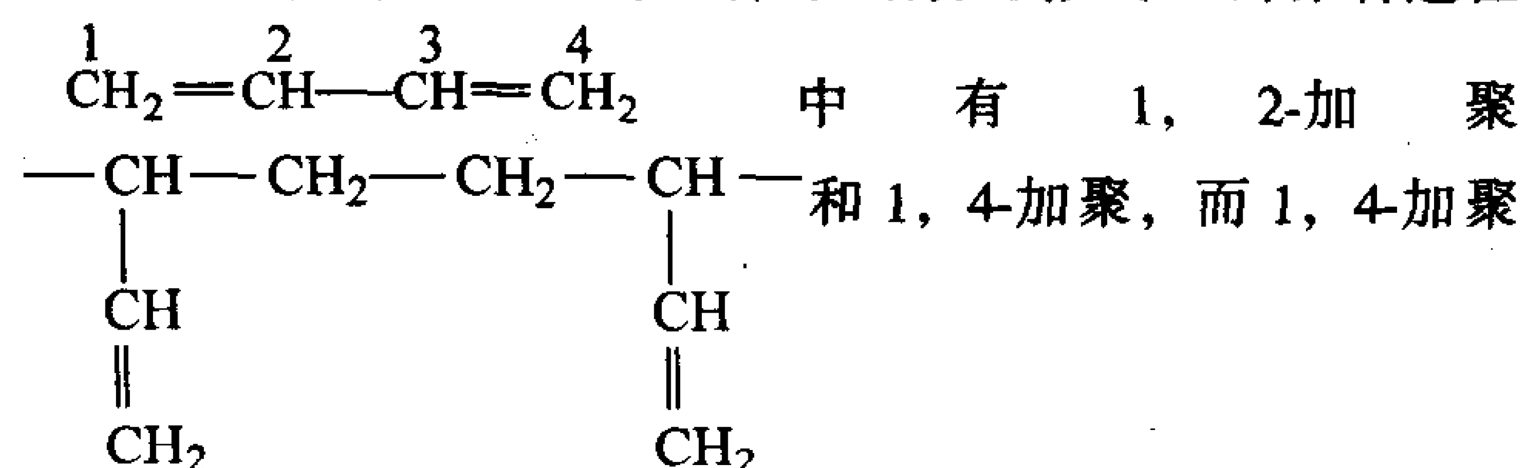


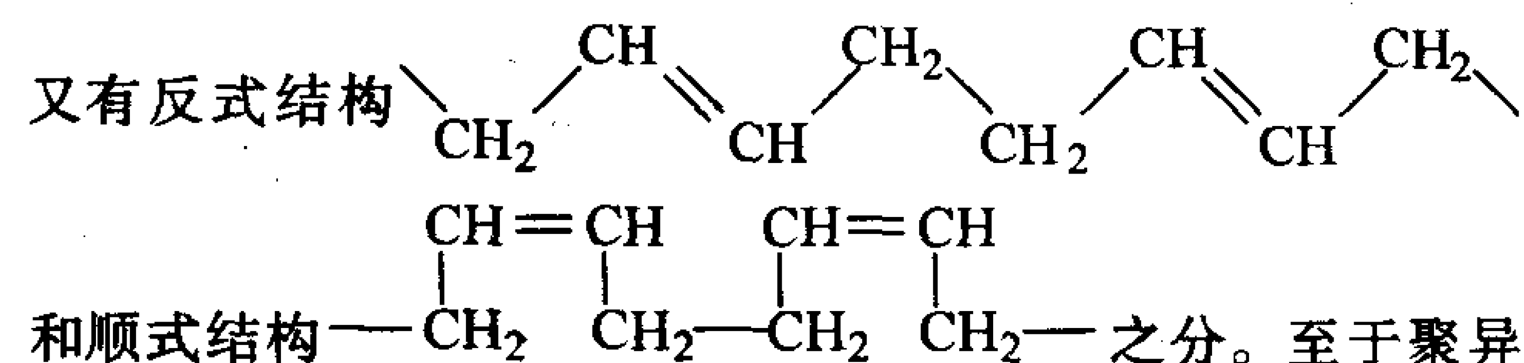
头-尾键接



当然也有两种方式同时出现的无规键接。许多实验已经证明，在自由基或离子型聚合时，单体大多采用头-尾键接的方式。但是由于大分子合成反应十分复杂，很难以单一反应进行，所以除头-尾键接外，也可能存在少量的头-头（或尾-尾）键接结构。

双烯类聚合物中，单体的键接方式更加复杂，除了有头-头键接，头-尾键接外，还有1，4-加成、1，2-加成和3，4-加成。键接顺序不同，生成的分子链结构就有显著不同，反映在聚合物性能上也有显著的区别。例如丁二烯聚合过程中有1，2-加聚和1，4-加聚，而1，4-加聚又有反式结构和顺式结构之分。





至于聚异戊二烯更是可能出现1，4-；1，2-及3，4-三种键接方式。

1.3 高分子链的几何形状

因为单体可以在分子的不同位置反应，所以单体可以在链上以不同的方式连接。均聚物可能是线形的、支化的或甚至是交联的。除了聚合物的化学组成和分子量以外，每种聚合物的分子结构对聚合物的性能也都有重要的影响。例如，线形结构通常比支化结构的原子排布更紧密，从而导致较高的密度，也常导致较高的结晶度。如果聚合物更容易结晶，将会提高它的耐化学腐蚀性、拉伸强度以及对气体渗透的阻隔性。

1.3.1 线形聚合物

线形聚合物分子中，单体形成单一的长主链，其结构如图1.2-1所示。从图中可以看到聚合物并非完全是线形的，但支链数目极少。分子链之间没有化学键相连。在一定的条件下（温度或外力），分子之间尚可互相移动（分子的流动），也能溶解在适当的溶剂中，加热可以熔融，是可溶可熔的热塑性高分子。HDPE、LLDPE、PET、尼龙、PVC和PP都是线型聚合物。

决定聚合物结构的一个因素是构成它单体的官能度。官能度是指单体在聚合过程中能和其他单体分子形成化学键的数目。在合成聚合物中，一般烯烃类聚合物（如聚乙烯、聚氯乙烯等）以及双官能度单体的缩聚物（如聚酯、聚酰胺

等)，都是线形高分子。双官能度单体的实例有 $CH_2 = CH_2$（乙烯），$HOOC-C_6H_4-COOH$（对苯二甲酸）和 $H_2C = CHCl$（氯乙烯）。



图 1.2-1 线形聚合物的结构示意图

1.3.2 支化聚合物

在支化聚合物中，一些单体从主链上分支或从其他支链上分支形成侧链部分。因为从三官能度的单体可以延伸出聚合物分子的三个分支，所以官能度为 3 或更大的单体可以形成支化聚合物。聚合物的支化度依赖于反应过程中存在的多官能度单体的数目。当反应条件将通常形成稳定的结构改变为形成可反应的结构时，聚合反应过程中也能产生支化。LDPE 就是这种支化聚合物的例子。图 1.2-2 为支化聚合物的结构示意图。

支链的多少与形式对聚合物的性能均有影响。支链有短支链和长支链之分，它们对聚合物性能的影响各不同。短支链使高分子链的规整程度及堆砌密度降低，使分子之间的相互作用降低，因而短支链的高分子玻璃化温度降低，即耐热性变差，且由于短支链的存在，结晶困难，则拉伸强度降低。长支链对结晶性能的影响不大，但对高分子溶液和熔体的流动性能影响较大。

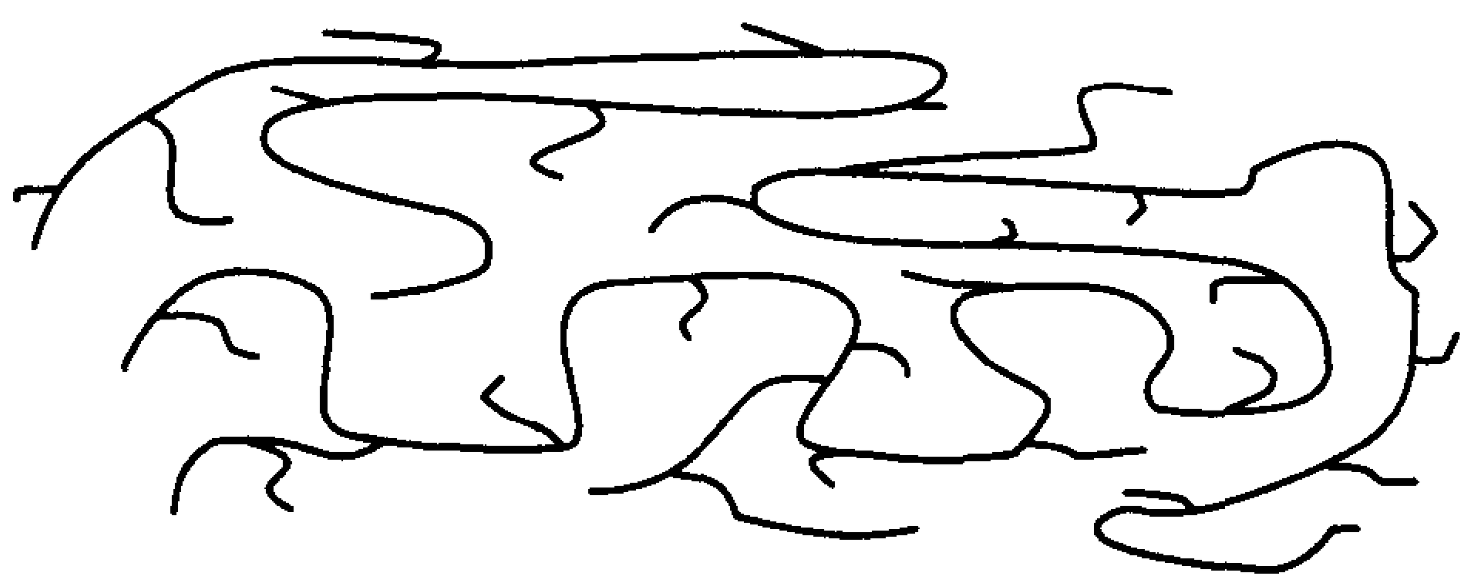


图 1.2-2 支化聚合物结构示意图

除了短链支化与长链支化以外，根据支化形式的不同，还可以有梳形高分子、星形高分子、梯形高分子和树枝状高分子等。

聚合物链的线形或支化对性能的影响可以聚乙烯为例加以说明。线形高密度聚乙烯和支化低密度聚乙烯尽管其聚合单体完全相同，但它们的密度、熔化温度和拉伸强度以及其他性能都有明显的不同。

1.3.3 交联聚合物

长链高分子主链之间通过化学键或支化链相键接，而形成一个三维网状结构的大分子叫网状高分子，即所谓的交联聚合物。这样聚合物成为一个“分子”，是不溶、不熔的热固性高分子材料，如图 1.2-3。

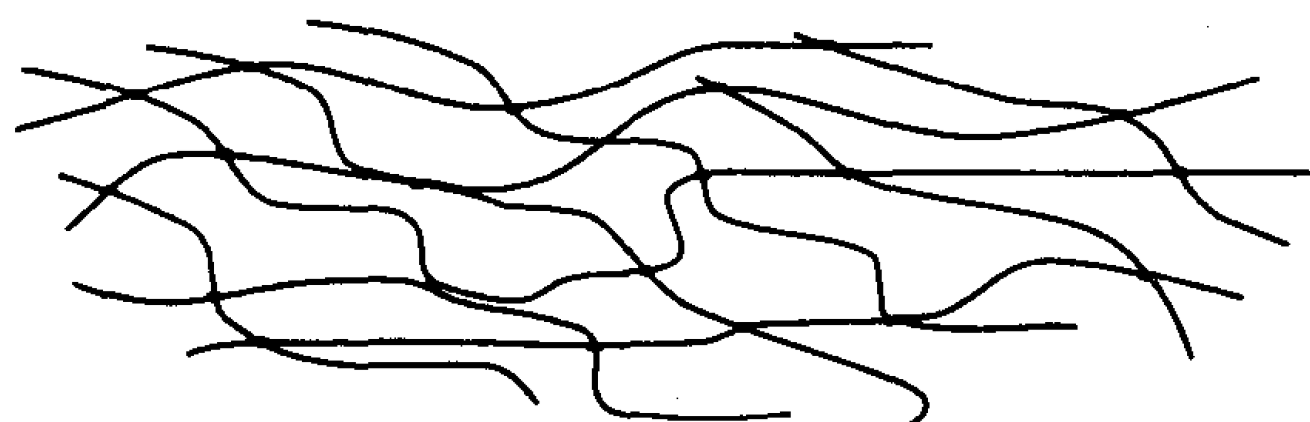


图 1.2-3 交联聚合物的结构示意图

交联是热固性塑料的特征，也是胶黏剂、聚合物涂层以及制作机械部件强度很高的聚合物的重要特征。在热固性塑料中，线形或支化聚合物在成形操作的温度和压力条件下反应产生大量的交联，交联一旦形成，聚合物就再也不能流动了。因此这些材料在加工过程就被固化为永久的形状，再经过温度和压力的作用也不会软化。假如只形成很少量的交联，聚合物仍可表现出典型的塑料行为，即能被软化和再成形。

1.4 共聚物序列结构

共聚物是由两种或两种以上单体聚合而得到的聚合物。根据单体单元在聚合物分子链内的键接方式，共聚物可以分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。

1.4.1 无规共聚物

无规共聚物中单体沿着分子链随机地分布，其排列完全是无规的（图 1.2-4）。譬如，无规聚丙烯共聚物就是在聚合过程中通过加入乙烯共聚单体改变了聚合物链的基本结构而形成的一种聚合物。同均聚聚丙烯相比，其物理性能发生了改变，如抗冲击性提高、柔性提高、熔点和热封温度降低等。

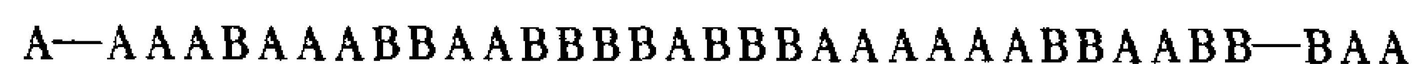


图 1.2-4 无规共聚物分子链示意图（大写字母表示不同的单体）

总而言之，主要受链柔顺性和分子间作用力影响的无规共聚合物的性能，趋近于各自相应均聚物性能的加权平均值。可是，主要受结晶度影响的性能，如熔化温度等，共聚后趋于降低，这是由于共聚合引起了聚合物分子化学结构的不规整性。

1.4.2 交替共聚物

交替共聚物的主链由两种单体有序交替连接而成（图 1.2-5）。例如，醋酸乙烯和马来酸酐可形成交替排列的共聚物。



图 1.2-5 交替共聚物分子链示意图（大写字母表示不同的单体）

这类共聚物是很少见的，因为只在末端为单元 A 的增长聚合物链与单体 B 的反应速率远比与单体 A 的反应速率快得多，同时末端为单元 B 的增长聚合物链与单体 A 的反应速率又远比与单体 B 的反应速率快得多的下条件才能产生这种聚合物。只有通过这种非常态的碰撞方式才能占优地产生交替结构。

1.4.3 嵌段共聚物

嵌段共聚物中，主链内一种单体的长链段紧连着另一种单体的长链段（图 1.2-6）。如某些苯乙烯-丁二烯共聚物就具有嵌段共聚物结构。



图 1.2-6 嵌段共聚物分子链示意图（大写字母表示不同的单体）

嵌段共聚物的性能完全不同于无规或交替共聚物，其行为更相似于共混物而不是无规或交替共聚物，但是与共混物相比它们有突出的优势，因为不同区域之间可通过共价键彼此连接，所以不容易被分开。这类聚合物常常比无规共聚物能更大程度地保持各自均聚物的某种优点。

1.4.4 接枝共聚物

共聚物中由一种单体单元的均聚物形成主链，在主链中接上由另一种单体单元的均聚物形成侧链支链，这种共聚物称为接枝共聚物（图 1.2-7）。例如，高抗冲聚苯乙烯就是在聚苯乙烯主链上接枝聚丁二烯支链形成的。

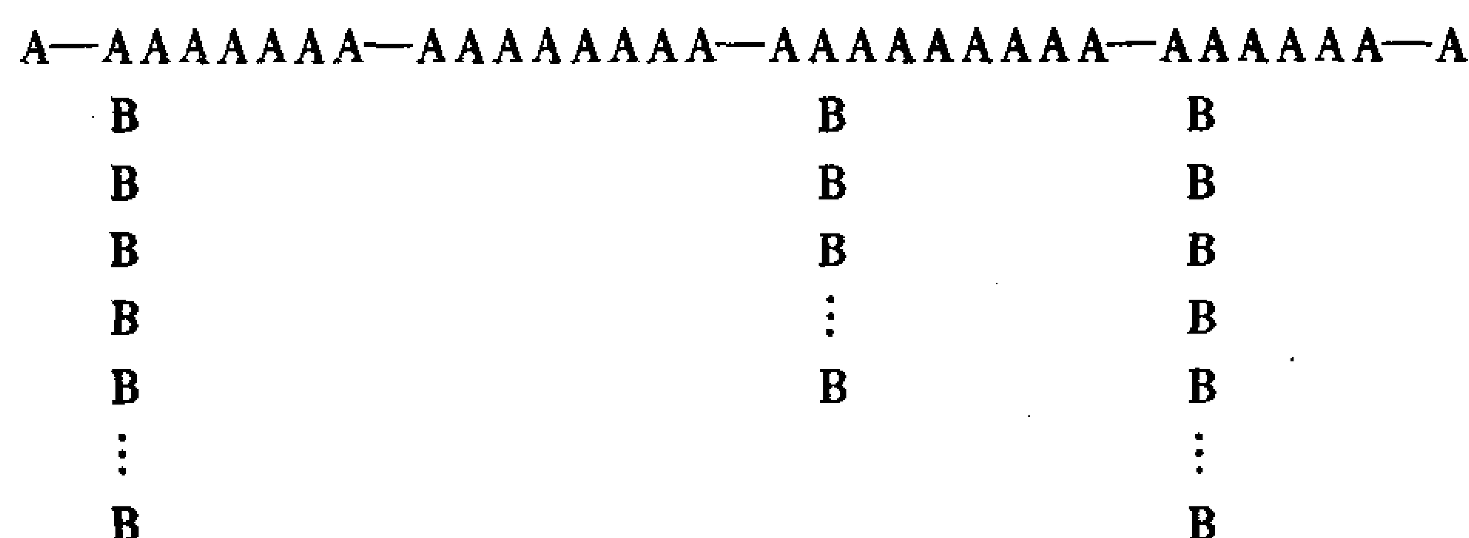


图 1.2-7　接枝共聚物结构示意图（大写字母表示不同的单体）

接枝共聚物的性能与嵌段共聚物的性能相似。这两种共聚物都趋向于形成以一种单体单元为主的微区。且接枝点密度和支链长度都对性能有影响。

2　聚合物链的远程结构

聚合物的分子的长短，即高分子的分子量的大小及其分布、高分子链的内旋转、以及由此而引起的高分子链在空间的构象变化的难易程度，即影响高分子的柔性与刚性的结构因素，总称为高分子链的远程结构。

2.1　高分子链的内旋转和链柔顺性

高分子的主链虽然很长，但通常不是伸直的，而是蜷曲的，在空间采取各种形态。高分子链有蜷曲的倾向是因为单键是 σ 电子组成的 σ 键，其电子云分布具有轴对称性，因此 σ 键能绕轴线相对旋转而不影响电子云的分布，称为内旋转。假如碳原子上不带有 H 原子和取代基时，C-C 单键的内旋转应该是完全自由的，旋转过程中没有位阻效应。当然各个键之间的键角将保持不变，C-C 键的键角为 109°28′，如图 1.2-8 所示。令（1）键固定在 z 轴上，由于（1）键的自转，引起（2）键绕（1）键公转，C_3 可以出现在以（1）键为轴、顶角为 2α 的圆锥体底面圆周的任何位置上。（1）、（2）键固定时，同理由于（2）键的自转，（3）键公转，C_4 可以出现在（2）键为轴、顶角 2α 的圆锥体底面圆周的任何位置上。实际上，（2）、（3）键同时在公转。所以，C_4 活动余地更大了。由此，高分子的构象更合适的定义为由于单键的内旋转而产生的分子在空间的不同形态。

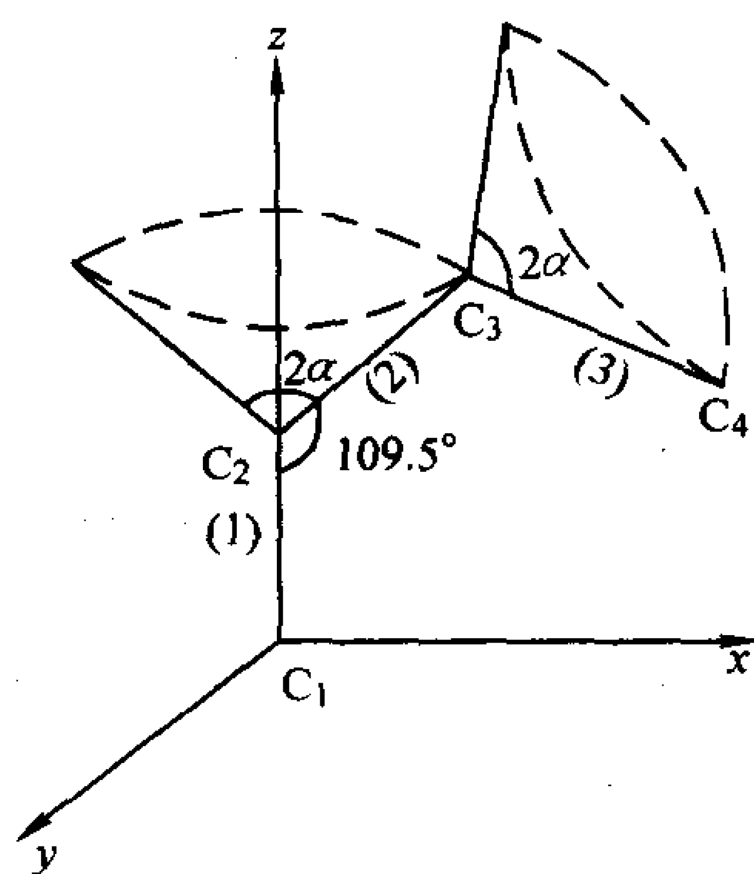


图 1.2-8　高分子链中的单键内旋转

由于单键的内旋转而产生的分子中原子在空间位置上的变化叫做构象（confomation）。由于热运动，分子的构象在时刻改变着，因此高分子链的构象是统计性的。由统计规律可知，分子链呈伸直构象的概率是极小的，而呈蜷曲的构象的概率较大。

实际上，碳原子上总是带有其他的原子或基团，C—H 等键电子云间的排斥作用使 C—C 单键内旋转受到阻碍，旋转时需要消耗一定的能量，所以旋转完全自由的 C—C 单键是不存在的。

首先以最简单的乙烷分子为例来分析内旋转过程中能量的变化。图 1.2-9（虚线）为乙烷分子的位能函数图，横坐标是内旋转角 ϕ，纵坐标为内旋转位能函数 $u(\phi)$。假若视线与 C-C 键方向平行，则两个碳原子上键接的氢原子重合时为顺式，相差 90°时为反式。顺式重叠构象位能最高，反式交错构象能量最低，因此反式构象最稳定而顺式构象最不稳定，这两种构象之间的位能差称作位垒 Δu，其值为 11.5 kJ/mol，即是从反式构象转动到顺式构象需要克服的位垒。

丁烷分子（CH_3—CH_2—CH_2—CH_3）中间的那个 C—C 键，每个碳原子上连接着两个氢原子和一个甲基，内旋转位能函数图如图 1.2-9（实线）所示。

图中，$\phi=180°$时，C_2 与 C_3 上的 CH_3 处于相反位置，距离最远，相互斥力最小，势能最低，为反式交错构象；$\phi=-60°$和 60°时，C_2 与 C_3 所键接的 H 和 CH_3 相互交叉，势能较低，为旁式交错构象；$\phi=-120°$、120°时，C_2 与 C_3 所键接的 H 和 CH_3 互相重叠，分子势能较高，为偏式重叠构象；$\phi=0°$时，两个甲基完全重叠，分子势能最高，为顺式重叠构象。

物质的动力学性质是由位垒决定的。对于丁烷，最重要的一个位垒为反式和旁式构象之间转变的位垒 Δu_b。而热力学性质是由构象能决定的，即能量上有利的构象之间的能量差。对于丁烷，只有一个构象能量差是最重要的，即反式与旁式构象之间的能量差 Δu_{tg}。

高分子链的构象，受温度、高分子聚集态中的分子间相互作用、溶液中高分子－溶剂间相互作用以及外加力场的影响而改变。由于热运动，反式和旁式构象在一定条件下可以互相转换。例如用红外光谱研究涤纶分子链上的乙二醇单元，在晶相中为反式构象，在非晶相中反式和旁式同时存在。涤纶薄膜拉伸时，随拉伸比的增加，旁式转变为反式。

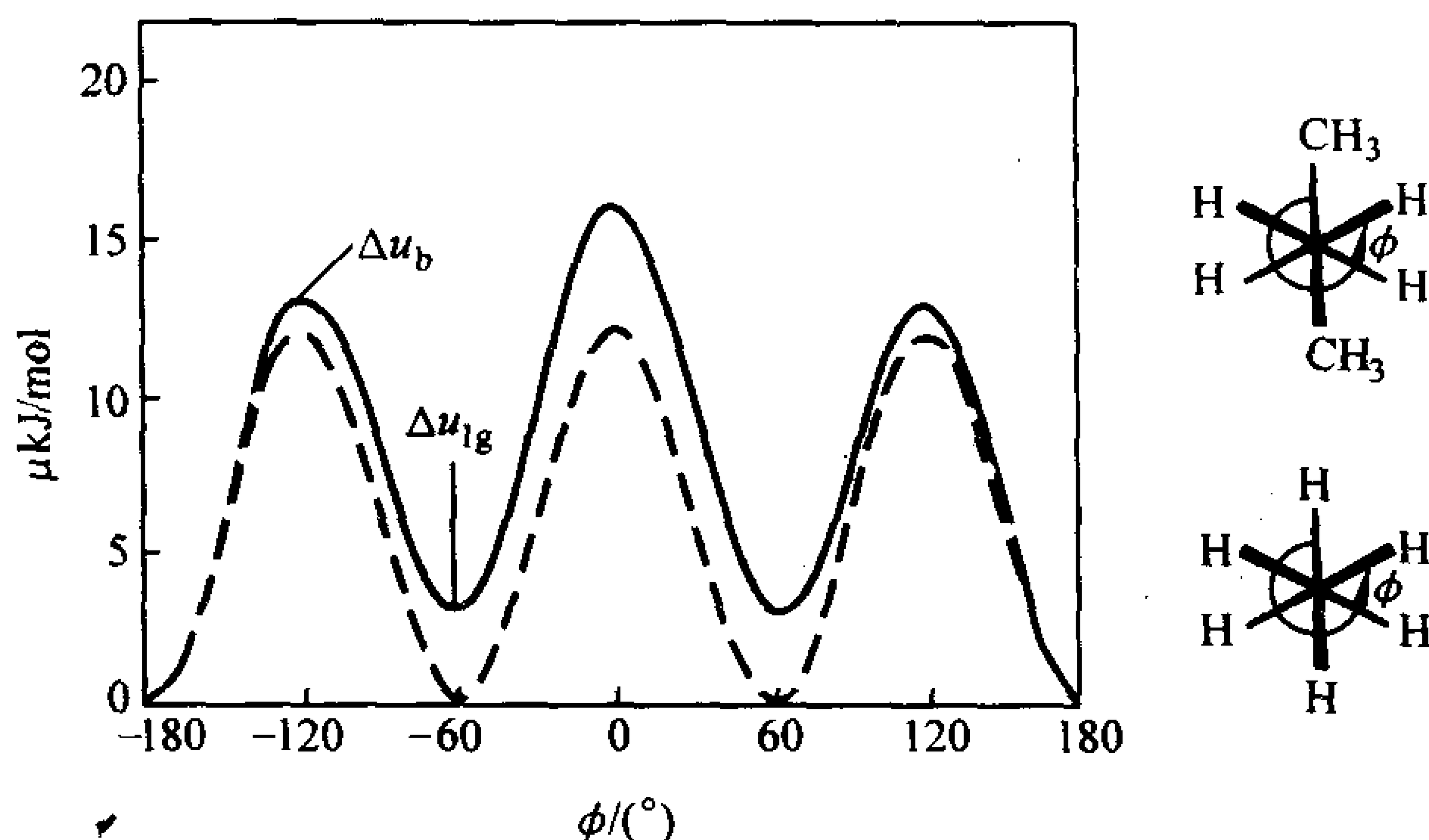


图 1.2-9　乙烷（虚线）和正丁烷（实线）中心 C-C 键的内旋转位能图平面图表示沿着 C-C 键观察的两个分子

随着碳原子数的增加，分子构象数以 3^{n-3} 形式急剧增加，n 代表碳原子数目。利用这个分子构象数公式可以推算出任意个碳原子数的高分子链的构象数。在这样多的构象中，由于每个单键均存在内旋转的可能性，所以整个分子链就具有强烈卷曲的倾向。随着链构象不断改变，链松散与紧缩急剧变化，因此使高分子具有柔性。

根据以上讨论可以得出，高分子链越长，链构象数越多，卷曲性可能越大，链的柔性也就越好，所以链柔性的实质是链的卷曲。链的卷曲又与链的构象数有关，构象数越大，链卷曲得越厉害，因此可用链的构象数大小来判断链的柔性大小。

高分子链的内旋转也像低分子一样，不是完全自由的。所谓柔顺性，正是高分子链能够改变其构象的性质，也是聚合物许多性能不同于低分子物质的主要原因。

对于一般的高分子链，表现出柔性是因为在整个分子中存在着长短不同可以独立运动的链段。在一定温度下，对于聚合度相同结构不同的高分子，若分子链中链段越短，链段数越多，则链的柔性越好；反之，链段越长，链段数越少，则链柔性越差，刚性越大。对于一种高分子，温度高时热运动能大，链段变短，链段数增加，链的柔性提高。

高分子链柔性归根到底是单键内旋转引起的，影响单键内旋转的因素也就是影响链柔性的因素。

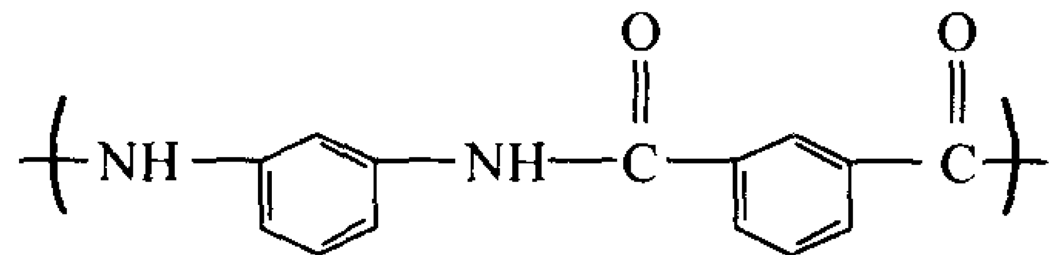
2.2 分子结构对链柔顺性的影响

2.2.1 主链结构

高分子链的结构对链的柔性与刚性起决定性作用，若主链全部由单键组成，那么每个单键都可能内旋转，则一般链的柔性较好。例如聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶等。但是，不同的单键柔性也不同。其顺序如下：—Si—O—＞C—N—＞C—O＞—C—C—。例如：聚己二酸己二醇酯分子链的柔顺性好，聚二甲基硅氧烷的柔顺性更佳，前者可用作涂料，后者分子量很大时可用作橡胶。

若主链含有孤立双键时，大分子的柔顺性也较大。所说孤立双键是指双键之间至少有两个单键的情况，例如，顺式聚1，4-丁二烯。双键旁的单键内旋转容易，链的柔顺性好。如果主链为共轭双键，则分子链呈刚性，如聚乙炔、聚苯等聚合物。





聚苯

主链含有芳杂环结构时，由于芳杂环不能内旋转，所以这样的分子链的刚性好，例如芳香尼龙的分子链刚性大；而

全梯形吡咙不仅有芳杂环，而且环的张力大，环间无单键，所以刚性更大。许多耐高温工程塑料大部分含有芳杂环。

再如纤维素，由于分子中能生成内氢键，所以链刚硬；而蛋白质分子采取螺旋形构象；螺圈之间以氢键相连，所以刚性更强。

2.2.2 取代基

取代基的极性大，不仅使分子间相互作用力大，而且增加极性基团近程的排斥力，分子链内旋转受阻严重，柔顺性变差。如聚丙烯腈分子链的柔顺性比聚氯乙烯差，聚氯乙烯分子链的柔顺性又较聚丙烯差。

极性取代基的比例越大，即沿分子链排布距离小或数量多，则分子链内旋转越困难，柔顺性越差。若极性基团少，相距得远，它们之间作用力以及空间位阻的影响都低，内旋转受阻小些，因此高分子链柔性较好。例如，聚氯丁二烯的柔顺性大于聚氯乙烯，聚氯乙烯的柔顺性又大于聚1，2-二氯乙烯。

分子链中极性取代基的分布对柔顺性亦有影响，如聚偏二氯乙烯的柔顺性大于聚氯乙烯，这是由于前者取代基对称排列，分子偶极矩减小，内旋转较易所致。

对于非极性取代基，通常对高分子链柔性有两方面的作用，一是使主链间距离增大，减弱了分子间作用力，因此有增加柔性的趋势；二是使空间位阻加大，内旋转困难，又有减少柔性的趋势，最终结果是取决于哪个因素占优势。苯乙烯分子链的柔顺性比聚丙烯小，后者柔顺性又比聚乙烯小。

2.2.3 支链和交联结构

支链对高分子柔性的影响要具体分析，通常主链有除甲基以外的短支链时，能阻碍分子链间的接近，有助于各个分子链的内旋转，有助于增加柔性，但若支链很长，阻碍链的内旋转起主导作用时，柔顺性下降。

对于交联结构，当交联程度不大时，交联点之间链长远大于链段运动单元长度，链段仍可作内旋转运动，如含硫2%～3%的橡胶对链的柔顺性影响不大，当交联程度达到一定程度时，交联点之间链长等于或小于链段长度时，链的柔顺性下降，如含硫30%以上，橡胶就变得很硬就是这个原因。

2.2.4 分子链长短

一般分子链越长，构象数目越多，链的柔顺性越好。

2.2.5 分子间作用力

分子间作用力较大，聚合物中分子链所表现出的柔顺性越小。例如，单个分子链柔顺性相近时，非极性主链比极性主链柔顺，极性主链又比能形成氢键的柔顺。又如，当某些柔性非极性取代基的体积增大时，分子间作用力减弱，链的柔顺性提高。聚甲基丙烯酸酯类的情况就是这样，甲酯柔顺性最小，乙酯柔顺性增大，依此类推，直至取代基为$(CH_2)_nCH_3$，$n>18$时，过长支链的内旋转阻力起了主导作用，柔顺性才随取代基的体积增大而减小。非极性取代基对称双取代时，如聚异丁烯，主链间距离增大，作用力减弱，柔性比聚乙烯还好。再有，短支链时，分子间距离加大，作用力减小，链的柔顺性增加；支链过长，阻碍链的内旋转起主导作用，链的柔顺性下降。

2.2.6 分子链间规整性

分子结构越规整，结晶能力越强，高分子一旦结晶，链的柔顺性就表现不出来，因为分子中的原子和基团被严格地固定在晶格上了，聚合物呈现刚性。例如，聚乙烯的分子链是柔顺的，但由于结构规整，很容易结晶，所以聚合物具有塑料的性质。

高分子链的柔顺性和实际材料的刚柔性不能混为一谈，两者有时是一致的，有时却不一致。判断材料的刚柔性，必须同时考虑分子内的相互作用以及分子间的相互作用和凝聚状态的影响，才不至于得出错误的结论。

2.3 影响链柔顺性的因素

2.3.1 温度

温度是影响高分子链柔顺性最重要的外因之一。温度升高，分子热运动能量增加，内旋转变易，构象数增加，柔顺性增加。例如，聚苯乙烯室温下链的柔顺性差，聚合物可作塑料使用，但加热至一定温度时，也呈现一定的柔性；顺式聚1，4-丁二烯，室温下柔顺好，可用作橡胶，但冷却至－120℃，却变很硬而脆了。

2.3.2 外力

柔顺性是属于平衡态柔性，即热力学平衡条件下的柔顺性。它可由稀溶液中高分子链的形态反映出来。

在外界条件影响如外力作用下，高分子链从一种平衡态构象向另一种平衡态构象转变的难易程度称为动态柔顺性，其测定方法多基于对固体聚合物的动态力学和介电松弛性能的考察。

当外力作用速度缓慢时，柔性容易显示；外力作用速度快，高分子来不及通过内旋转而改变构象，柔性无法体现出来，分子链显得僵硬。

2.3.3 溶剂

溶剂分子和高分子链之间的相互作用对高分子的形态也有着十分重要的影响。

2.4 聚合物分子量及其分布

除聚合物分子的化学组成外，分子的大小，即分子中相连单体的数量也是决定聚合物性能的最基本的结构特征。对于化合物分子大小的量度，最常用的是分子量。对于低分子物质来说，当分子结构确定以后，分子量是一个明确的数值，而且各个分子的分子量都相同。但对聚合物，由于聚合过程比较复杂，使生成物的分子量有一定的分布，因而分子量不是均一的，聚合物分子量的这种特性称为“多分散性”。因此聚合物的分子量只有统计意义，只能用统计平均值来表示。本节我们将简单介绍几种描述分子大小的不同方法，包括聚合度、平均分子量以及分子量分布。我们还将讨论聚合物分子大小与聚合物性能间的关系。

2.4.1 聚合度

聚合物分子的大小可以用聚合度 n 来表示，是指聚合物中所含的重复单元的数目，n 与聚合物分子质量及单体分子质量之间的关系如下：

$$n = \frac{M}{M_m} \qquad (1.2\text{-}1)$$

式中，M 为聚合物链的摩尔质量（或分子量）；M_m 是单体的摩尔质量。

显然聚合度也具有统计平均的意义。塑料的典型 n 值范围为 4 000 ~ 100 000 个单体单元。

2.4.2 分子（质）量和分子量分布

合成聚合物的工艺过程决定了聚合物没有单一的聚合度，因此绝不会有单一分子量的聚合物。所以一个聚合物样品通常包含了大量不同长度的大分子。不仅链的长度不相同，而且分子量为一定值的分子数目也不相同。一般说来，聚合物含有比例较少的链很短的分子，也含有比例较少的链很长的分子，比例最大的是链长介于两者之间的分子。

所以，当我们谈到某个聚合物的分子量时，除非是讨论单个分子，更准确的是指该聚合物的平均分子量。然而，平均分子量相同的聚合物也可能在等于、大于和小于平均分子量的分子数目上呈现明显的不同。

要准确而细致地描述分子的大小，我们需要描述它的分子量分布。一个聚合物的分子量分布（MWD）描述了每一链长值的分子数量。虽然几乎不可能弄清确切的 MWD，但有许多方法可以近似地确定分子链长（或分子量）。

假设一个聚合物总的质量为 W，它是由一系列质量为 w_i 的不同级分（分子量值的小范围区间）组成。每一级分的代表分子量为 M_i，相应分子数量为 N_i。这样总的质量是每一级分质量的总和，可表示为

$$W = \sum_i w_i \qquad (1.2\text{-}2)$$

每一级分的质量可由下式得到

$$w_i = N_i M_i \qquad (1.2\text{-}3)$$

分子的总数量 N 就是 N_i 的总和。采用这种方式，我们可以定义几种类型的平均分子量。

2.4.3 数均分子量

数均分子量 $\overline{M_n}$ 定义为样品的总质量除以样品中分子的总数或物质的量。

$$\overline{M_n} = \frac{W}{N} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \qquad (1.2\text{-}4)$$

因为是根据所考察样品中分子的总数量计算的，所以该分子量平均值称为数均分子量。

2.4.4 重均分子量

重均分子量定义为样品的分子总质量除以样品总质量得到的平均分子量，分子总重量即各级分的分子量与其质量乘积的总和。

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{W} \qquad (1.2\text{-}5)$$

与 $\overline{M_n}$ 相比，$\overline{M_w}$ 与塑料的加工行为和使用性能的关系更大，如熔点、黏度、拉伸强度及弹性等。

因为 $w_i = N_i M_i$，公式（1.2-5）可以写成

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i W_i} \qquad (1.2\text{-}6)$$

式（1.2-6）表明，$\overline{M_w}$ 比 $\overline{M_n}$ 对高 M_i 的值更敏感。值得注意的是，如果所有分子的分子量相等，则 $\overline{M_w} = \overline{M_n}$，否则 $\overline{M_w} > \overline{M_n}$。

比值 $Q = \overline{M_w}/\overline{M_n}$ 称为分散度或分散指数，它是样品中分子尺寸范围的度量。Q 表征了聚合物样品是窄的分子量分布还是宽的分子量分布。分子量分布宽时表明分子量很不均一，分布窄则表明分子量比较均一。通常，当 $Q < 6$ 时，可认为聚合物分子量分布较窄。

图 1.2-10 为分子量分布的质量分数（w_i/W）与分子量的关系。从图中可以看到，$\overline{M_w} > \overline{M_n}$。图中还显示了四种分子量分布，即高平均分子量与低平均分子量，宽分子量分布与窄分子量分布的不同组合情况，此外还显示了双峰分布的例子。

2.4.5 平均分子量

还有其他表征平均分子量的方法，对于较大的分子更为重要。例如，$\overline{M_z}$，它与熔体弹性密切相关，定义为：

$$\overline{M_z} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \qquad (1.2\text{-}7)$$

但是，在大多数情况下，$\overline{M_w}$ 和 Q 足以表征非共混聚合物的分子量分布，而且常用于塑料工业中。

2.4.6 对流动性及力学性能的影响

聚合物流动性、力学性能及热性能都受平均分子量和分子量分布的影响，这些影响与聚合物链间的相互作用形式有关。

用熔体中无定形链分子的行为来解释这种现象似乎最容易理解。平均分子量低的聚合物在室温下是黏性液体，随着分子量的增大，在室温下会变成固体。无定形聚合物与结晶聚合物不同，它没有熔点，而是在一个较宽的温度范围内持续软化，直到高温时转变为黏性液体。在这里，我们还需要讨论一下分子在熔融时的现象。在熔体状态，分子是以无规线团的形式存在，如图 1.2-11 所示。

分子量足够高时，聚合物分子在熔融状态主要倾向于自身的缔合，但也会发生缠结。即一个分子的链可能会穿进到另一个分子的线团中。人们已发现对无定形聚合物来说，可以定义一个临界分子量 M_c 来表示产生了缠结。这种情况如图 1.2-12 所示。可以看到，低分子量聚合物熔体的零剪切黏度 η_0 随分子量的 1 ~ 1.5 次幂变化；而在临界分子量以上时，η_0 的变化关系显著改变，与分子量的 3.4 次幂成正比。

对平均分子量确定的聚合物，分子量分布加宽的作用相当于将较小的分子加入到熔体中，较小的分子具有较弱的相互作用从而对较大的分子起到润滑剂的作用。这就意味着随分子量分布变宽，熔体黏度会降低而聚合物则更具牛顿性。

分子量对聚合物材料的力学性能以及加工性能有重要影响。实验证明，聚合物的分子量或聚合度要达到某一数值（临界聚合度）后，才能显示出适用的机械强度。对强极性聚合物，临界聚合度为 40，而非极性聚合物的临界聚合度

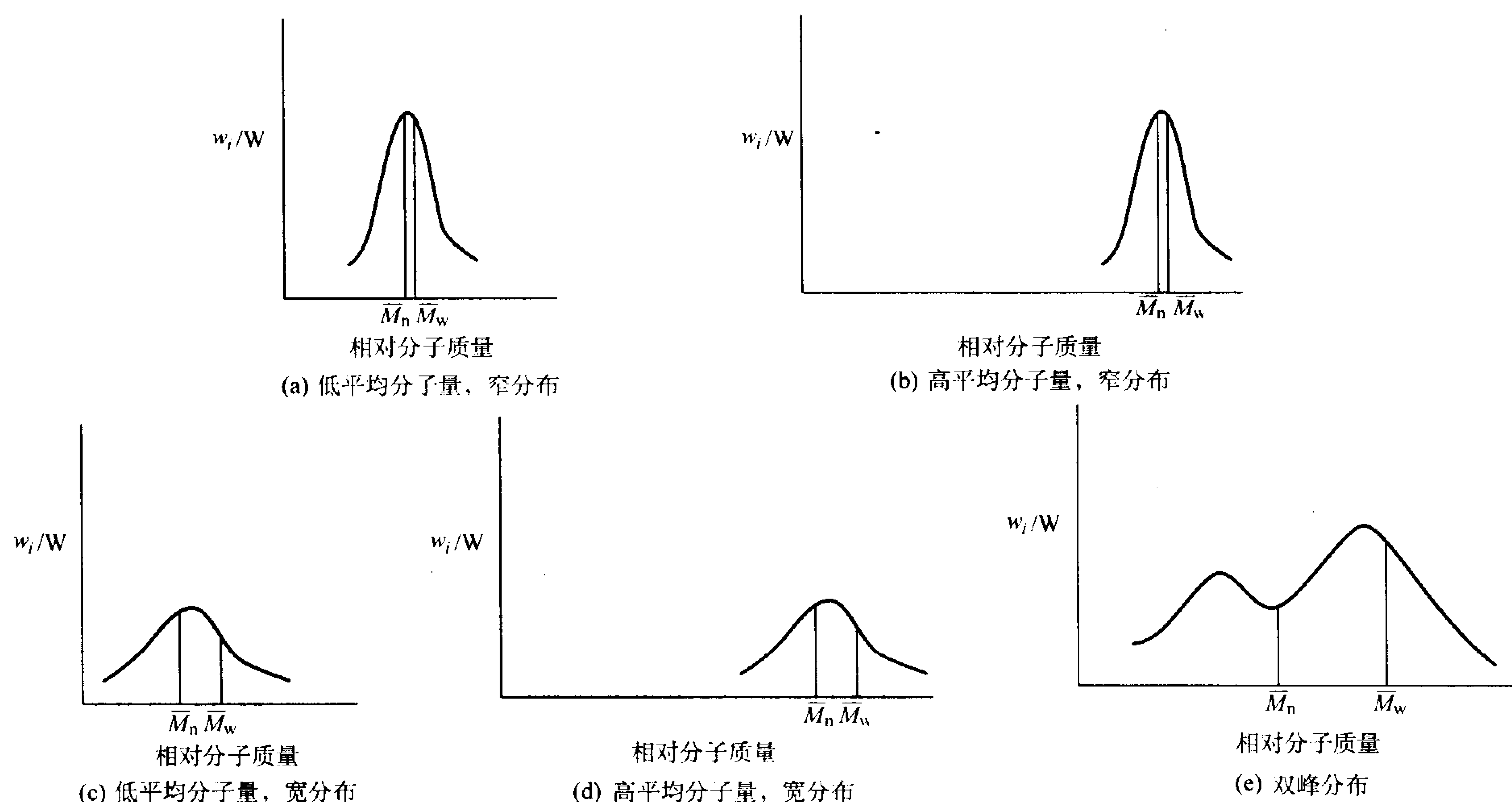


图 1.2-10 四种具有不同平均分子量及形状的分子量分布图以及双峰分布图

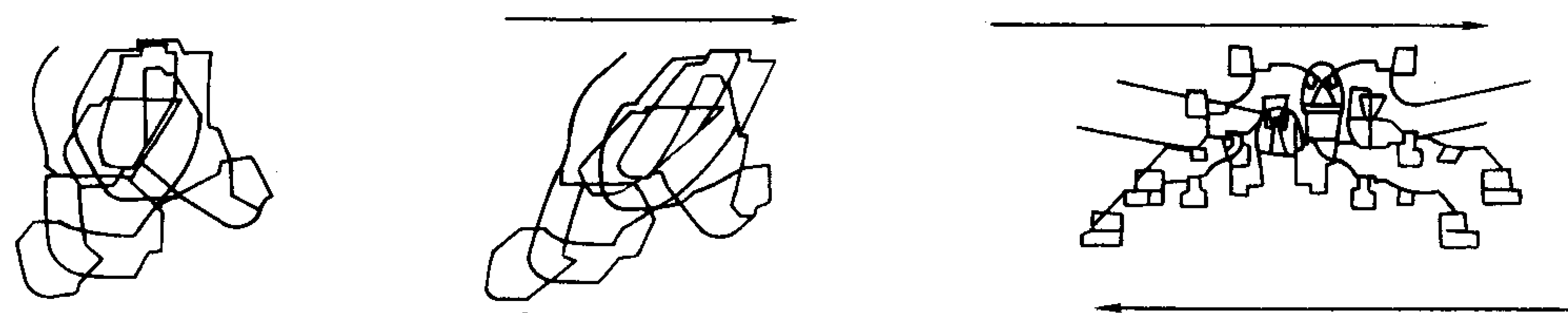


图 1.2-11 聚合物分子无规线团构型及剪切效应

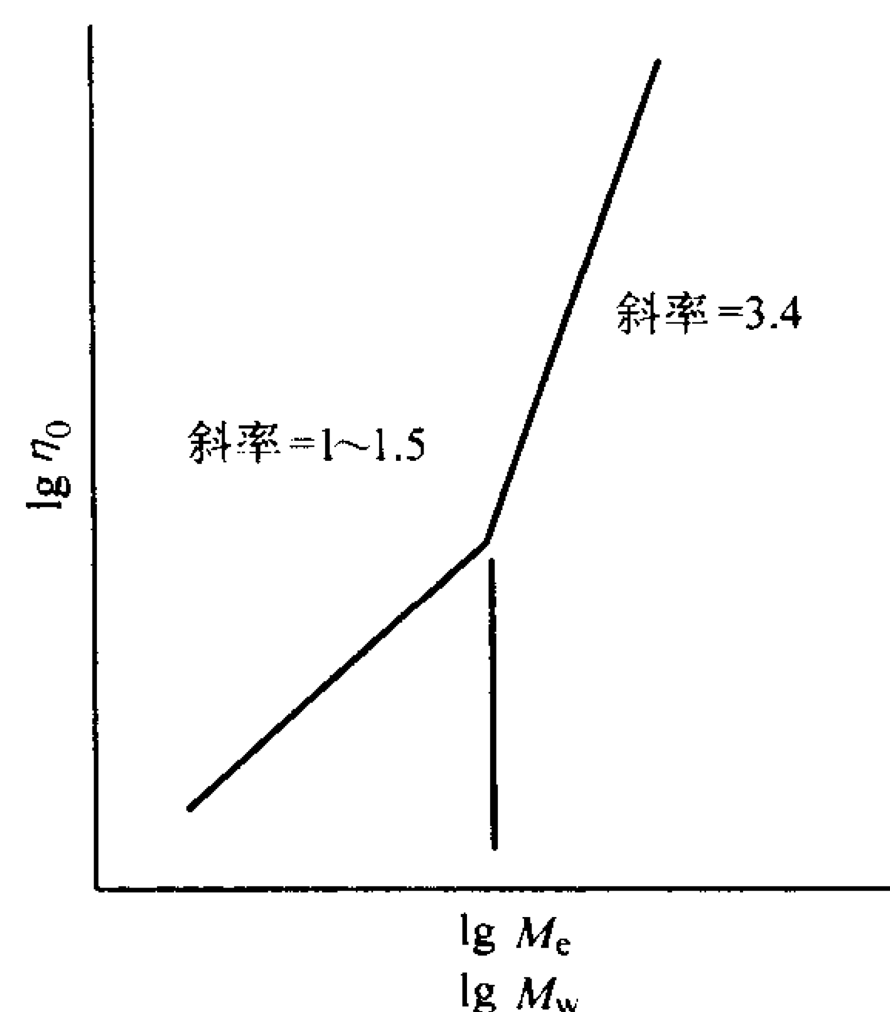


图 1.2-12 平均分子量与黏度的关系

为 80，弱极性聚合物的介于两者之间。随着聚合度的增加，力学强度也相应增加；但聚合度大于 200 ~ 250 后，力学强度增加就不多了；当聚合度达到 600 ~ 700 时，继续增加分子量对聚合物的强度也不再明显地增加。

从最终使用的角度分析，通常人们希望得到分子量尽可能高的材料，以达到最高的强度或最小的渗透性等目的。但从加工的角度分析，这可能会带来一些问题。聚合物分子量越高，熔体黏度则越大，这就导致在给定能量输入条件下熔体的流动速率降低。为此必须供给更多的能量，也就是升高熔体的温度；或出现超过设备负荷的情况。加宽分子量分布是改善加工条件（温度和压力）的方法之一。但是如前所述，增宽分子量分布会降低材料的一些物理性能，所以需要综合考虑。对于注塑成形的充模过程，需要降低分子量和加宽分子量分布，以确保模具各部分被充满。可是，在吹塑成形过程中，需要熔体的拉伸黏度足够高以便支撑熔融的型坯，所以降低分子量或加宽分子量分布对加工过程是不利的。因此，人们需要综合考虑材料和加工条件的不同要求来正确选择材料的分子量和分子量分布。

3 凝聚态结构

高分子的凝聚态是指高分子链之间的几何排列和维砌结构，又称为超分子结构，聚合物的凝聚态有多种形式，包括固体和液体，固体又有晶态和非晶态之分，非晶态聚合物属于液相结构（即非晶固体），晶态聚合物属晶相结构。聚合物熔体或浓溶液是液相结构的非晶液体。液晶聚合物是一种处于中介状态的物质。聚合物不存在气态，这是因为高分子的分子量很大，分子链很长，分子间作用力很大，超过了组成它的化学键的键能，要使高分子汽化所需要的热量大于分子中键能，高分子在汽化前早已分解，而不可能有气态高分子。

高分子链的结构是决定聚合物的基本性能的主要因素，而高分子凝聚态结构与材料的性能有着直接的关系。研究聚合物的凝聚态结构特征、形成条件及其与材料性能之间的关系，对于控制成形加工条件以获得预定结构和性能的材料，对于材料的物理改性和材料设计都具有十分重要的意义。

3.1 结晶聚合物的形态

影响晶体形态的因素是晶体生长的外部条件和晶体的内部结构。外部条件包括溶液的成分、晶体生长所处的温度、黏度、所受作用力的方式、作用力的大小等。

随着结晶条件的不同，聚合物可以形成形态极不相同的

晶体，其中主要有单晶、球晶、树枝状晶、纤维晶和串晶、柱晶、伸直链晶体等。下面将简单介绍几种典型的晶体形态。

3.1.1 单晶（single crystal）

早期，人们认为高分子链很长，分子间容易缠结，所以不容易形成外形规整的单晶。但是，1957 年，Keller 等首次发现浓度约 0.01% 的聚乙烯溶液极缓慢冷却时可生成大于 50 μm 的菱形片状的单晶。在电子显微镜（见球晶部分）下可观察到单晶薄片的厚度约为 10 nm，它们的电子衍射图呈现出单晶所特有的典型的衍射花样（图 1.2-13）。

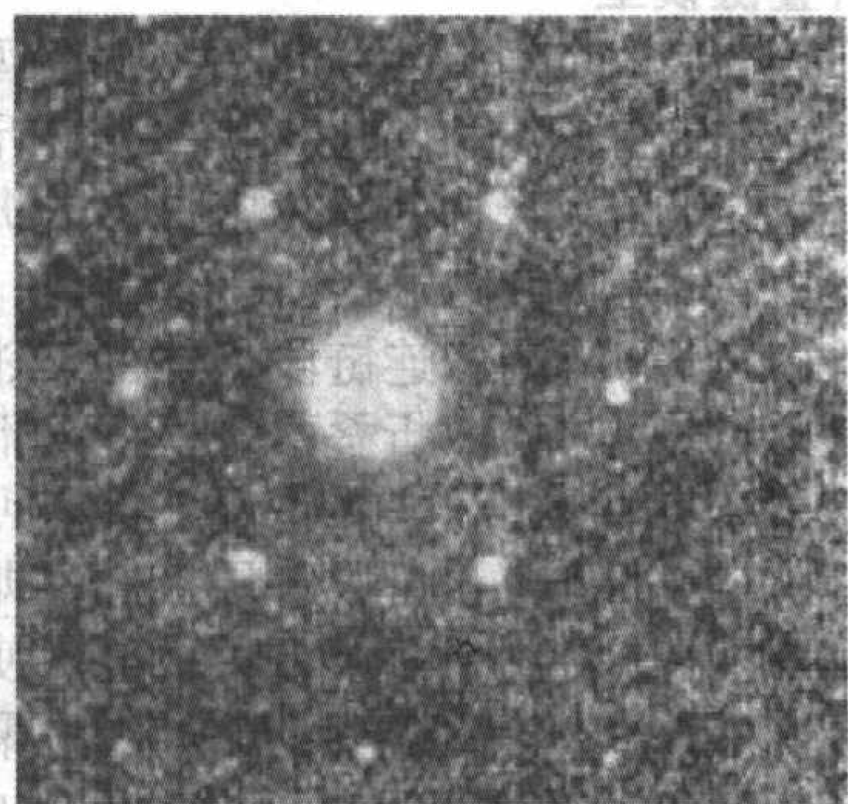


图 1.2-13 聚乙烯单晶的电子衍射图

聚合物单晶横向尺寸可以从几微米到几十微米，但其厚度一般都在 10 nm 左右，最大不超过 50 nm。而高分子链通常长达数百纳米。电子衍射数据证明，单晶中分子链是垂直于晶面的。

3.1.2 伸直链晶体（extend chain crystal）

当聚合物在极高压力下和高温下熔融结晶时，可以得到完全伸展的高分子链规整排列的晶体，称为伸直链晶体。晶体中分子链平行于晶面方向，片晶的厚度基本上等于伸直了的分子链长度，其大小不均一，与聚合物分子量有关，但不随结晶时的温度及热处理条件而变化。该种晶体的熔点高于其他结晶形态，所以目前认为伸直链晶体是热力学上最稳定的一种晶体。

3.1.3 球晶（spherulite）

球晶是聚合物结晶的一种最常见的形式。当结晶性聚合物从浓溶液中析出或从熔体冷却结晶时，在不存在应力或流动的情况下，都倾向于生成这种更为复杂的结晶形态。球晶呈圆球形，直径通常在 0.5～100 μm 之间，大的甚至达厘米数量级。例如，聚乙烯、等规聚丙烯薄膜未拉伸前的结晶形态就是球晶；尼龙纤维卷绕丝中都不同程度存在着大小不等的球晶；不少结晶聚合物的挤出或注射制件的最终结晶形态也是球晶。5 μm 以上的较大球晶很容易在光学显微镜下观察到（见图 1.2-14）。

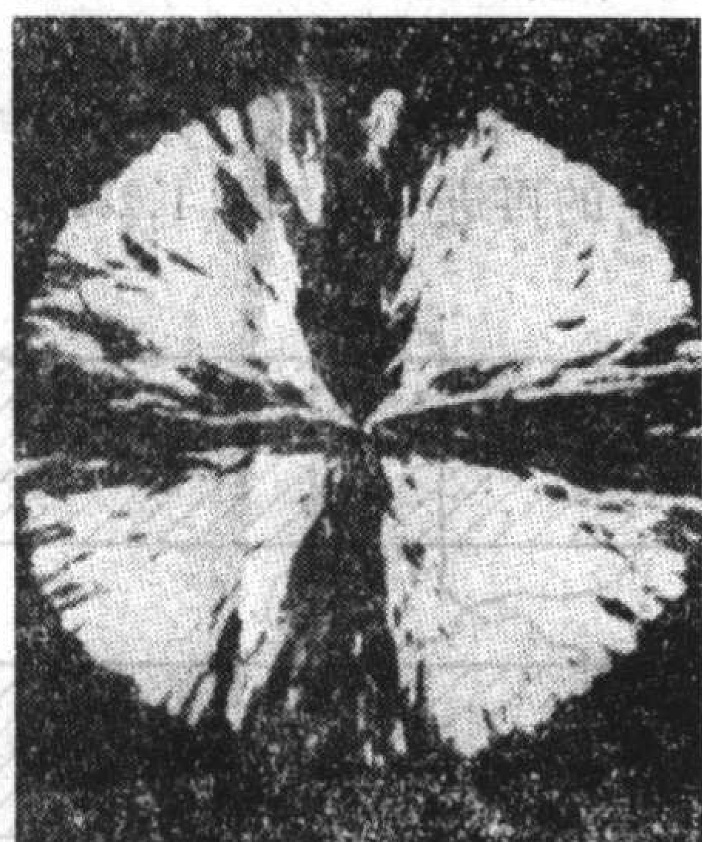


图 1.2-14 聚丙烯球晶在正交偏振光场中的黑十字消光图案

由以上实验观察可知，球晶是由一个晶核开始，片晶辐射状生长成的球状多晶聚集体。微束 X 射线图像进一步证明，结晶聚合物分子链通常是沿着垂直于球晶半径方向排列的。大量关于球晶生长过程的研究表明，成核初期阶段先形成一个多层片晶，然后逐渐外张开生长，不断分叉形成捆束状形态，最后形成填满空间的球状晶体，见图 1.2-15。

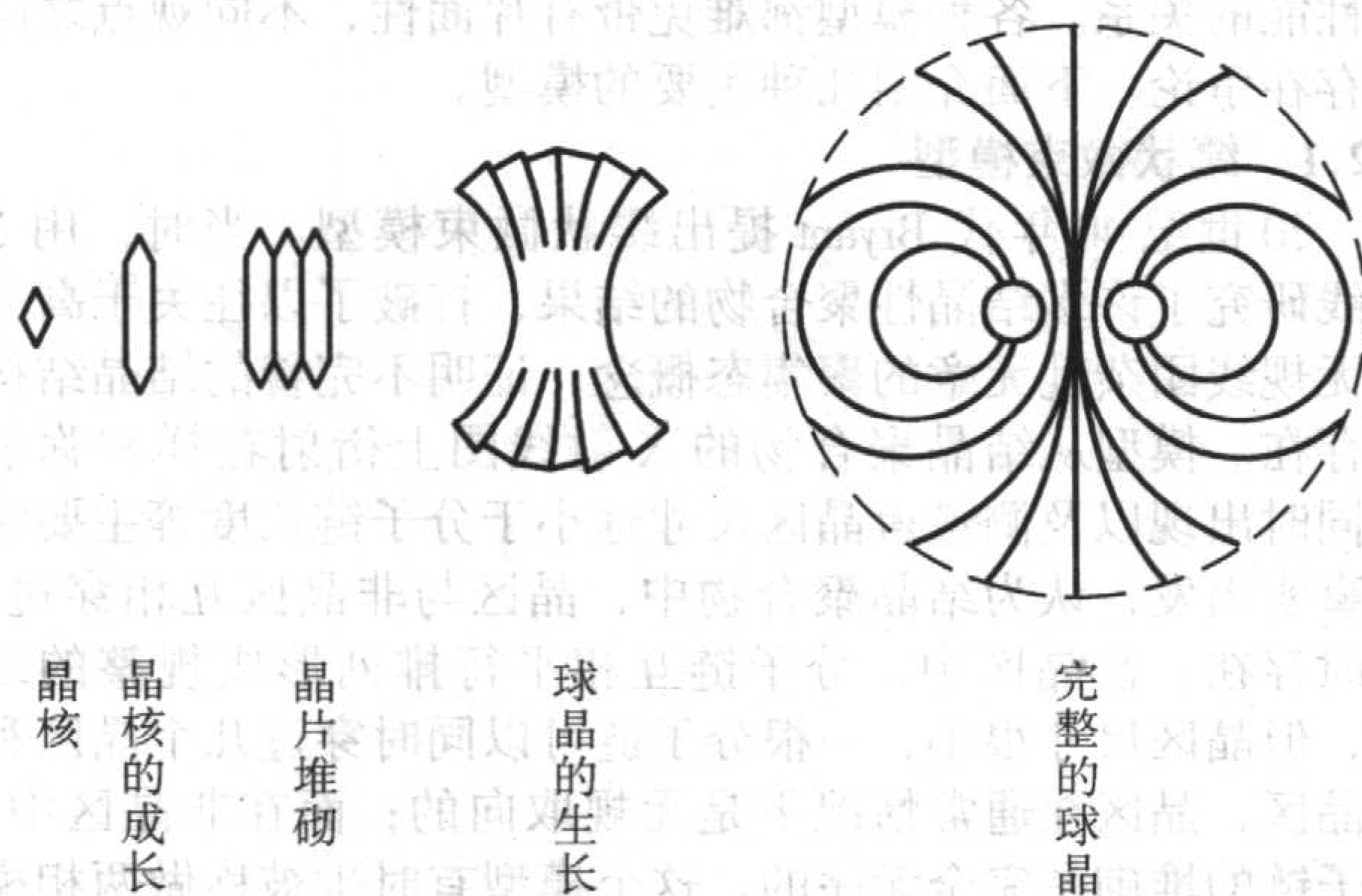


图 1.2-15 球晶的生长过程简单示意图

3.1.4 串晶（shish－kebab）

结晶性聚合物在静态极稀溶液中缓慢结晶可得到具有折叠链晶片结构的单晶，而伸直链晶体则是结晶性聚合物在高温高压特殊条件下形成的，这是两个极端的情况。在聚合物的成形加工中，虽然聚合物受到应力场的作用，但应力场的大小还远不足以使聚合物形成伸直链晶体，而是形成串晶或柱晶。当聚合物在溶液在剪切应力或拉伸应力作用下结晶时，则会生成一长串像串珠式的晶体称为聚合物的串晶，如图（1.2-16）。聚合物串晶体中心为伸直链结构的纤维状的“束”，该束串着许多折叠链结晶的晶片，所以它是由伸直链和折叠链两种结构单元组成的多晶体。串晶的形成是由于溶液在搅拌应力作用下，一部分高分子链伸直取向聚集成一分子束，这些取向了的分子链束形成了多结晶中心向周围继续外延生成折叠链晶片，从而形成串晶。溶液搅拌速率越快，切应力越大，晶体中伸直链组分越多，晶体熔点越高。



图 1.2-16 串晶结构模型

当聚合物在应力作用下冷却结晶时，还常常形成一种柱状晶。聚合物在应力作用下首先沿着应力方向成行地形成晶核，类似于串晶中的“束”，然后以这些形成的核为中心向四周生长成折叠链片晶。由于在应力方向上晶核密集，晶体生长受到限制，因此不能生长为完善的球晶结构，而只能沿垂直于应力方向上生长成柱晶状晶片结构。这种柱晶结构在

熔融纺丝的纤维中、注射成形制品的表皮以及挤出拉伸薄膜中常常可以观察到。

3.2 结晶聚合物的结构模型

随着人们对聚合物结晶认识的逐渐深入，提出了不同的结晶结构模型，试图解释观察到的各种实验现象，探讨结构与性能的关系。各种模型都难免带有片面性，不同观点之间仍存在争论。下面介绍几种主要的模型。

3.2.1 缨状微束模型

20世纪40年代 Bryant 提出缨状微束模型。当时，用X射线研究了许多结晶性聚合物的结果，打破了以往关于高分子无规线团杂乱无章的聚集态概念，证明不完善的结晶结构的存在。模型从结晶聚合物的X射线图上衍射花样和弥散环同时出现以及测量得晶区尺寸远小于分子链长度等主要实验事实出发，认为结晶聚合物中，晶区与非晶区互相穿过，同时存在。在晶区中，分子链互相平行排列形成规整的结构，但晶区尺寸很小，一根分子链可以同时穿过几个晶区和非晶区，晶区在通常情况下是无规取向的；而在非晶区中，分子链的堆砌是完全无序的。这个模型有时也被称做两相模型。这个模型解释了X射线衍射和许多其他实验观察的结果，例如聚合物的宏观密度比晶胞的密度小，是由于晶区与非晶区的共存；聚合物拉伸后，X射线衍射图上出现圆弧形，是由于微晶的取向；结晶聚合物的熔融时有一定大小的熔限，是由于微晶的大小不同；拉伸聚合物的光学双折射现象，是由于非晶区中分子链取向的结果；对化学反应和物理作用的不均匀性，是因为非晶区比晶区有比较大的可渗入性等。因此在当时这种模型被广泛接受。

3.2.2 折叠链模型

20世纪50年代 Keller 又提出了折叠链模型。这种模型认为，伸展的分子链倾向于相互聚集在一起形成链束，电镜下观察到这种链束比分子链长得多，说明它是由许多分子链组成的。分子链可以顺序排列，让末端处在不同的位置上，当分子链结构很规整而链束足够长时，链束的性质就和聚合物的分子量及其分散性无关了。分子链规整排列的链束，构成聚合物结晶的基本结构单元（链结构不规整的高分子链，不能形成规整排列的链束，因而也不能结晶）。这种规整的结晶链束细而长，表面能很大，不稳定，会自发地折叠成带状结构。虽然折叠部位的规整排列被破坏，但是“带”具有较小的表面，节省了表面能，在热力学上仍然是有利的。进一步减少表面能，则要求“带”规整堆积成平面的晶片，这就是结晶生长的过程，结果晶片中的高分子链的方向是垂直于晶片平面的，如1.2-17所示。

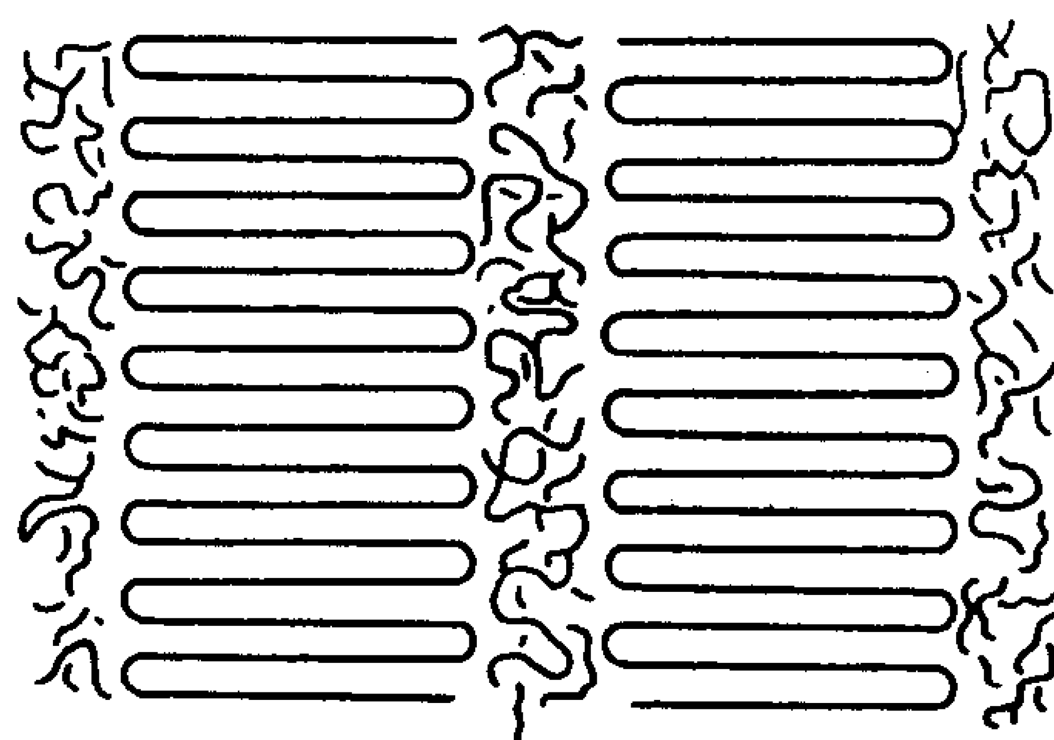


图 1.2-17 晶态聚合物折叠链模型示意图

按照折叠链的模型的观点，球晶也是以折叠链结构的小晶片为其基本结构单元的。这些小晶片由于聚合物熔体迅速冷却或其他条件限制，来不及规整堆砌，因而不允许结晶按最理想的过程发展以形成单晶。但是为了减少表面能，则往往以某些晶核为中心，同时向四面八方堆砌生长，长大成为球状聚集体。用偏光显微镜可以直接观察到球晶的生长过程及其形态。在正交偏振显微镜下，球晶呈现特有的黑十字消光图案，这是球晶的双折射现象。聚合物的分子链取向排列引起了光学的各向异性，在分子链平行于起偏或检偏器的偏振面的位置将发生消光现象。在球晶中，由于晶片以径向发射状生长，结果分子链取向总是与径向相垂直，因此在圆周中只有四个区域，分子链的取向与起偏或检偏器相平行，正好形成正交的黑十字消光图像。

3.2.3 松散折叠链模型

继规整折叠链模型之后，为了解释一些实验现象，Fischer 又对上述模型进行了修正，提出了“松散折叠链模型”，这种模型是认为在结晶聚合物的晶片中，仍以折叠的分子链为基本结构单元，只是折叠处可能是一个圆环，松散而不规整，而在晶片中，分子链的相连链段仍然是相邻排列的。但是有人认为，规整折叠与松散折叠两种模型只不过是折叠链结构的两种基本的模式而已，实际情况下都有可能存在。而且在多层片晶中，分子链应该可以跨层折叠，即在一层晶片中折叠几个来回之后，转到另一层去再折叠，使层片之间存在联结链。因为从实验中可以观察到，如果将聚乙烯与石蜡分子一起结晶，然后用溶剂去提出石蜡，再在电镜下观察，则可发现晶片与晶片之间，有许多伸直链束的联结链。如图1.2-18。这种联结链的数目随着聚乙烯的分子量的增加而增加，也随着结晶温度的降低而增加。

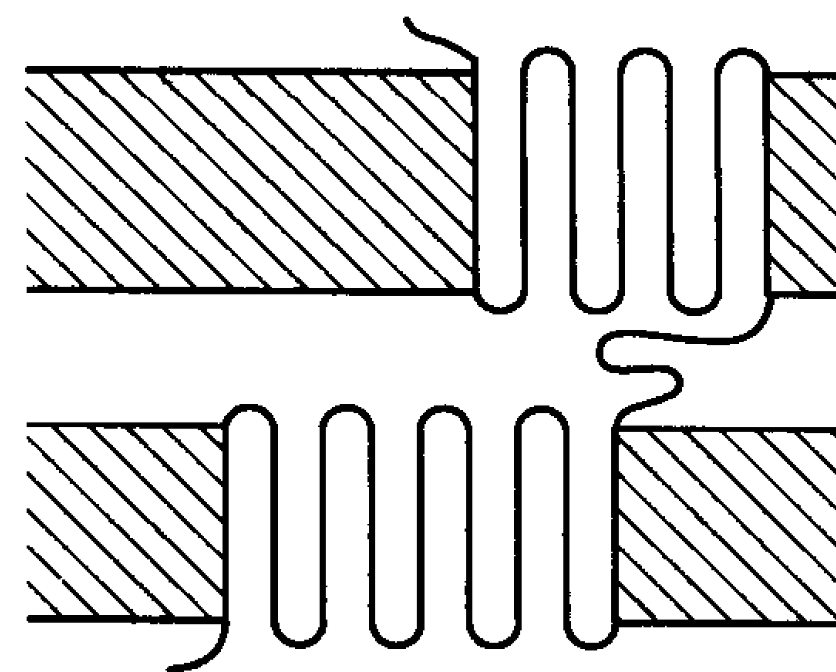


图 1.2-18 分子链的跨层折叠模型

3.2.4 插线板模型

P.J.Flory 从他的高分子无规线团形态的概念出发，认为聚合物结晶时，分子链作规整近邻折叠的可能性是很小的。他以聚乙烯的熔体结晶为例，进行了半定量的推算，证明由于聚乙烯分子线团在熔体中的松弛时间太长，而实验观察到聚乙烯的结晶速度又很快，结晶时分子链根本来不及作规整地折叠，而只能对局部链段作必要的调整，以便排入晶格，即分子链是完全无规进入晶片的。因此在晶片中，相邻排列的两段分子链并不像折叠链模型那样，是同一个分子的相连接的链段，而是非邻接的链段和属于不同分子的链段。

在形成多层晶片时，一根分子链可以从一个晶片通过非晶区进入到另一个晶片中去；如果它再回到前面的晶片中来的话，也不是邻接的再进入（如图1.2-19）。为此，仅就一

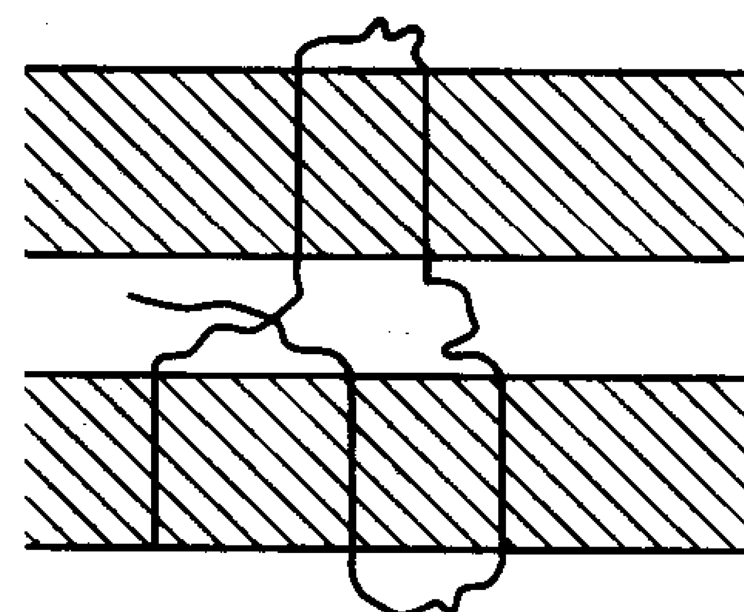


图 1.2-19 分子链在晶片中不规则非近邻进入示意图

层晶片而言，其中分子链的排列方式与老式电话交换台的插线板相似（如图 1.2-20）晶片表面上的分子链就像插头电线那样毫无规则，也不紧凑，构成非晶区。所以通常把 Flory 模型称为插线板模型，实质上这是一种非折叠链模型。

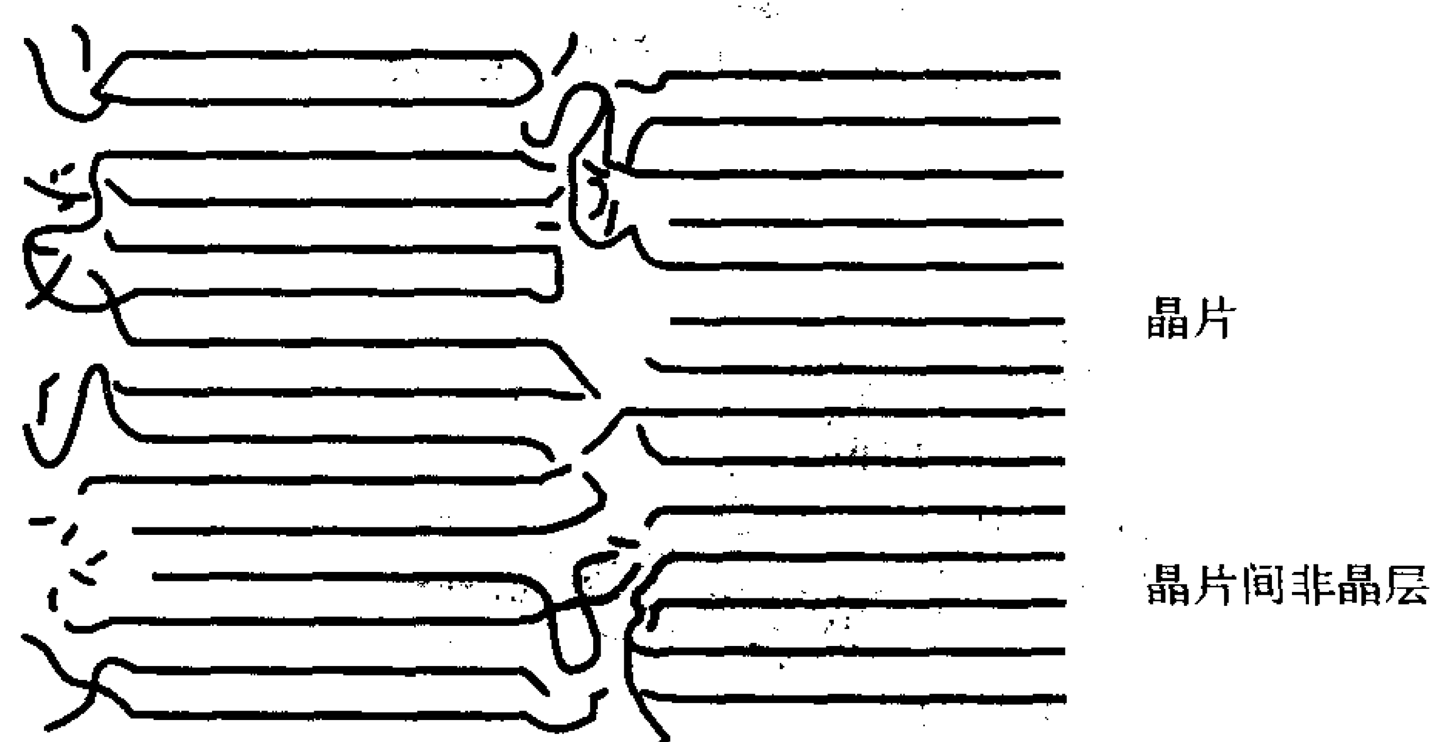


图 1.2-20　晶态聚合物的插线板模型示意图

3.3　非晶聚合物的结构模型

非晶态结构问题与晶态结构问题是密切相关的，并且可以说前者是后者的基础，因为聚合物结晶通常总是从非晶态的熔体中形成的，因而非晶态结构的研究和晶态结构的研究总是相关的，互相推动的。而且非晶态结构是一个更为普遍存在的问题：不仅有大量完全非晶的聚合物，就是在结晶聚合物中，实际上也包含有非晶区，非晶聚合物的本体性质直接决定于非晶态结构，即使是晶态聚合物，其非晶区的结构也对其本体性质有着不可忽视的作用。

非晶态聚合物的结构到底是什么样的，人们争论了很多年后，逐渐有了清晰的认识。关于非晶态高分子模型，基本有两种观点：其一是无规线团模型，其二是 Yeh 等的局部有序模型。

3.3.1　无规线团模型

这种观点以 Flory 为代表，他一直认为线形非晶态聚合物是无规则缠结的线团，或称无规线团。在这种模型中，高分子链相互缠绕，每一条高分子链都处于许多相同的高分子链包围中，分子内与分子间的相互作用的几率及作用力大小是相同的。这些高分子链均具有相同的旋转半径，呈现无干扰的高斯线团状态。20 世纪 70 年代发展起来的小角中子散射技术及其在非晶态聚合物中的应用，有力地支持了 Flory 学派的无规线团模型。不管是对非晶态聚合物本体和溶液中分子链旋转半径的测定结果，还是测定不同分子量聚合物试样在本体和溶液中分子链的旋转半径和分子量的关系的结果，都证明非晶态高分子的形态是无规线团。

3.3.2　局部有序模型

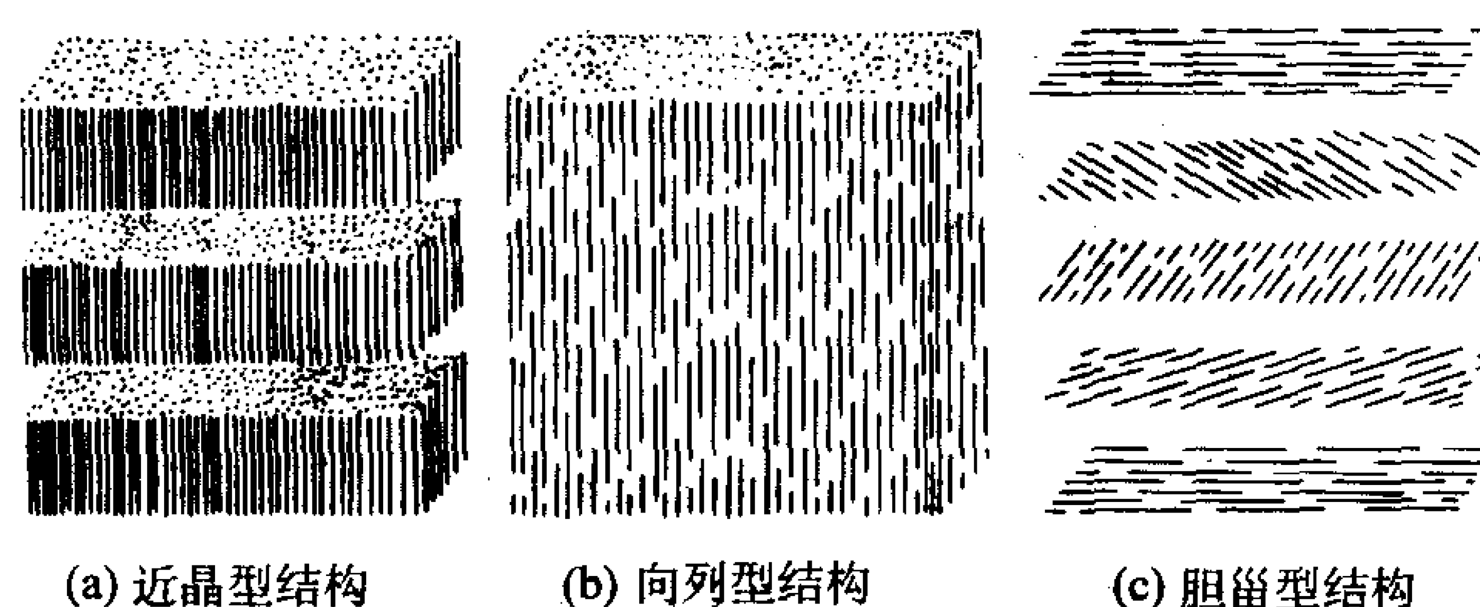
比较有代表性的是两相球粒模型，它是叶（Yeh）在 1972 年提出的，也称折叠链缨状胶束粒子模型。该模型包括两部分，其一为由高分子链折叠组成的粒子相，在粒子相中分子链相互平行排列的部分形成了有序区，尺寸约为 2～4 nm，当然这种排列的规整性比晶态结构要差的多，另外在有序区周围有 1～2 nm 的粒界区，它由折叠链的弯曲部分、链端、缠结点和连接链所组成。其二为粒子与粒子之间的部分称粒子间相，它是完全无规的，由分子量较低的分子链、分子链末端和连接链组成，其大小在 1～1.5 nm。并且该模型认为一个分子链可以穿过几个粒子相和粒间相，用这样的结构模型可以解释，为什么非晶态聚合物的密度比完全无规的同系物的密度高，以及聚合物的结晶过程非常迅速的实验事实。

但是，他们观察到的束状球粒，后来并没有被别人在非晶态的 PS 和 PMMA 中观察到。事实上，他们的许多工作是用电镜观察结晶性聚合物，尽管试样是从熔体迅速冷却变成非晶态的，但这可能不是真正的非晶态，而是存在着形成晶核前身的晶元。这种情况下，在小区域内链的伸直平行完全可能，但它不属于完全非晶态结构。

3.4　聚合物的液晶态结构

一些物质的结晶结构受热熔融或被溶剂溶解之后，表观上虽然失去了固体物质的刚性，变成了具有流动性的液体物质，但结构上仍保持着一维或二维有序排列，从而在物理性质上呈现出各向异性，形成一种兼有部分晶体和液体性质的过渡状态，这种中介状态称为液晶态，处于这种状态下的物质称为液晶（liquid crystal）。

按照液晶分子排列方式和有序程度的不同，有三种不同结构类型，即近晶型、向列型和胆甾型。如图 1.2-21 所示。



(a) 近晶型结构　(b) 向列型结构　(c) 胆甾型结构

图 1.3-21　三类液晶的结构示意图

近晶型液晶最接近于一般晶体结构，棒状分子依靠所含极性基团提供强有力的相互作用，使分子沿长轴方向平行排列成层状结构。在层内，分子排列保持着大量二维有序性，分子可在本层内活动，但不能来往于各层之间，两邻层之间可滑移。

向列型液晶是棒状分子之间相互平行排列，仅是一维有序性，甚至很小的电磁场作用下就能迅速取向形成液晶结构。在外力作用下，向列型液晶可发生流动。向列液晶呈现光学不透明，因此广泛用于计算机和电视显示屏幕上。

胆甾型液晶是长行扁平分子依靠端基相互作用，彼此平行排列成层状结构，分子长轴在层片平面上。层内分子排列与向列型相似，但相邻层分子取向方向有些扭转，层层累加形成分子取向螺旋面结构。

液晶已经广泛应用到生产高强度的纤维和塑料中，它的很多特性越来越受到人们的极大关注。

3.5　聚合物的取向态结构

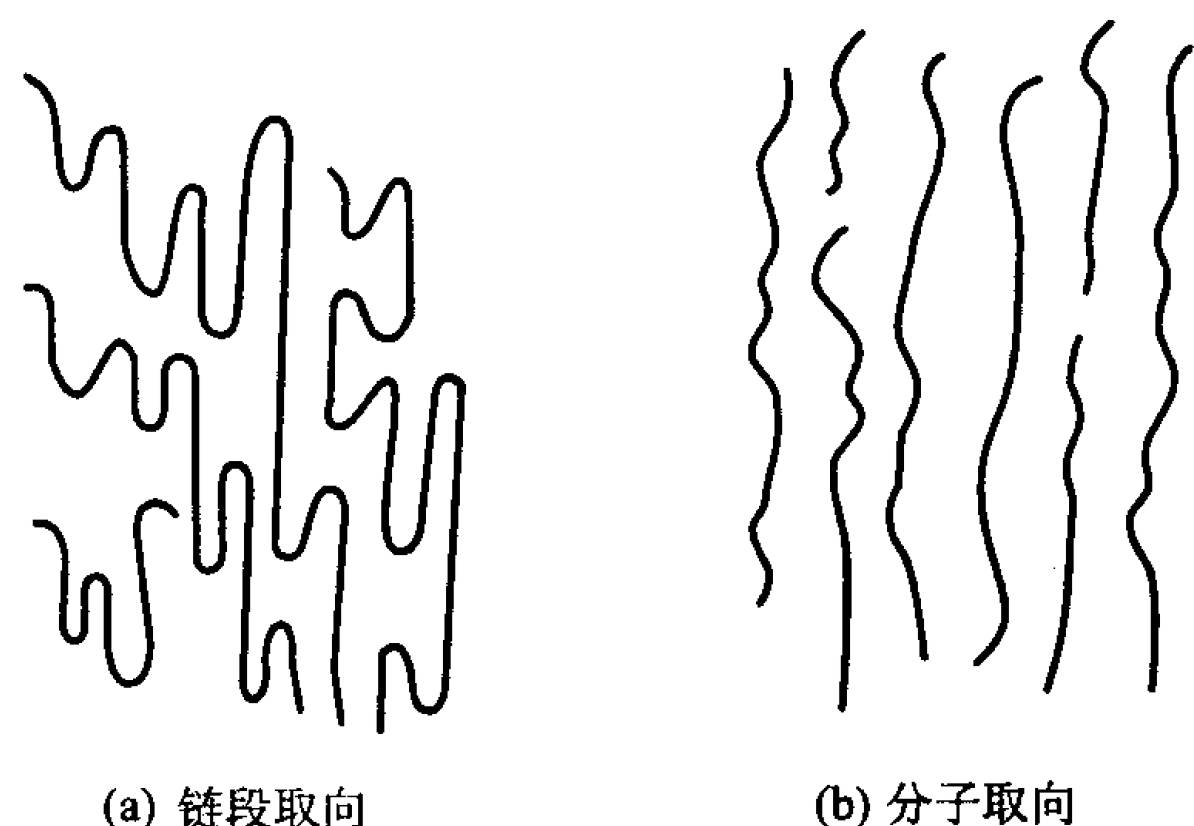
凡是形状不对称物体沿某方向优先排布的现象就叫做取向，反之从取向状态变化到无规排列叫解取向。聚合物是形状极不对称的物体，在外场作用下发生取向，即聚合物在某种外力作用下，分子链或其他结构单元沿着外力作用方向择优排列的结构。

很多高分子材料都具有取向结构。例如：双轴拉伸和吹塑的薄膜，各种纤维材料以及熔融挤出的管材、棒材等。取向结构对材料的力学、光学、热性能影响显著。例如：尼龙等合成纤维生产中广泛采用牵伸工艺来大幅度提高其拉伸强度；摄影胶片片基、录音录像磁带等薄膜材料实际使用强度和耐折性大大提高，存放时不会发生不均匀收缩。取向通常还使材料的玻璃化温度提高。对于晶态聚合物，其密度和结晶度提高，材料的使用温度提高。

3.5.1　取向机理及意义

非晶聚合物有两种类型的取向：链段取向和分子链取向。如图 1.2-22。链段取向可以通过单键的内旋转造成的链段运动来完成，这种取向过程在聚合物处于高弹态或温度低

于 T_g 不多和较大拉伸力作用下就能进行，这是链段由无规排列变成沿外力方向优先排列。而整个分子的取向只有在聚合物处于黏流态下才可以进行，或者聚合物在高弹态下长时间受拉伸力作用也会有部分分子链取向。这两种取向结果形成的聚合物聚集态结构显然是不同的。分别具有这两种结构的材料性能自然也是不同的。例如就力学性质而言，整个分子取向的材料具有明显的各向异性，而链段取向的材料则不明显。



(a) 链段取向　(b) 分子取向

图 1.2-22　高分子链取向示意图

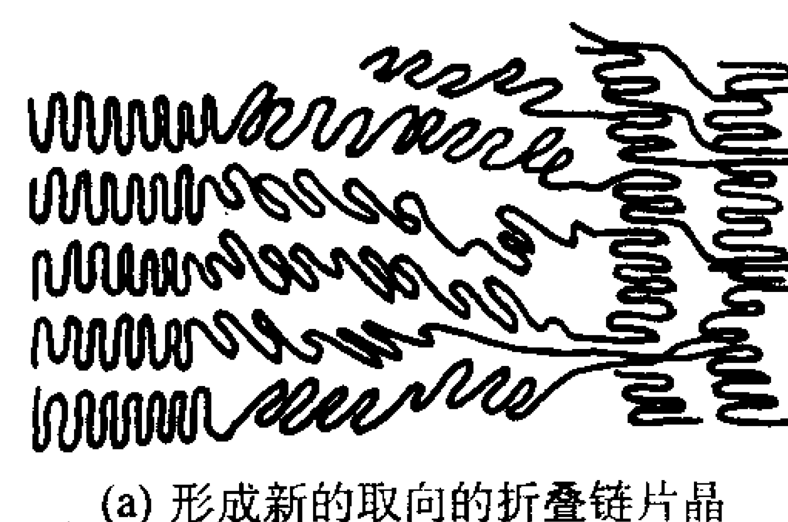
取向过程是一种分子的有序化过程，而热运动却使分子趋向紊乱无序，即所谓解取向。在热力学上，后一个过程是自发过程，而取向过程必须依靠外力维持，因此取向态在热力学上是非平衡状态，除去外力后，无论是链段还是整个分子都趋向解取向。因此为了在除去外力后维持取向状态，必须在聚合物拉伸取向后，把温度降低到 T_g 以下，使分子链和链段的运动被“冻结”起来，之后再撤去外力。但是这种被“冻结”热力学非平衡状态再升温或有溶剂条件下，仍会发生自发的解取向。

在牵伸提高纤维取向度从而提高其拉伸强度的同时，断裂伸长率降低了很多。这是由于取向过度，分子排列过于规整，分子间相互作用力太大，纤维弹性太小，呈现脆性。在实际使用上，一般要求纤维具有 10%～20% 的弹性伸长，即要求高强度和适当的弹性相结合。为了使纤维同时具有这两种性能，在加工成形时可以利用分子链取向和链段取向速度的不同，用慢的取向过程使整个高分子链得到良好的取向，以达到高强度，而后再用快的过程使链段解取向，使其又具有弹性。

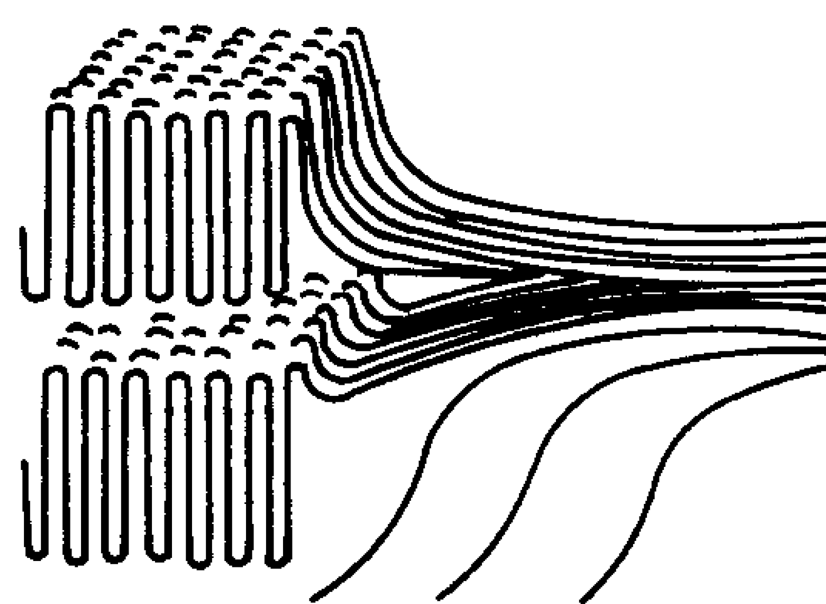
晶态聚合物的取向，除了非晶区中可能发生链段或整链取向之外，还可能有微晶的取向并伴随有聚集态的变化。组成球晶的片晶发生倾斜、滑移、取向、分离，最后形成取向的折叠链片状晶体或完全伸直链的晶体。而就球晶而言，拉伸过程使球晶发生变形成为椭球形，并进而变形直至形成主要由取向折叠链片晶组成的微原纤结构（球晶内所有片晶以其长周期方向几乎平行于形变方向排列），见图 1.2-23 和图 1.2-24。

结晶聚合物的取向，在温度低于熔点时是稳定的。因为结晶聚合物取向时生产的新晶体，要在升温达到熔点使晶体熔化之后，才能发生解取向。所以对于熔点高于常温的聚合物，例如 PE、PP、PET 等聚合物拉伸取向之后，在常温撤去外力，就可以保持比较稳定的取向状态。由于结晶聚合物的取向比较稳定，非晶区的存在又使聚合物具有一定的弹性，因此可以达到稳定取向与适度弹性形变的统一，所以大多数合成纤维和塑料薄膜都是用结晶聚合物经过取向处理制得的。

按照外力作用的方式不同，取向又可分为单轴取向和双轴取向两种类型。单轴取向是指材料只沿一个方向拉伸，长

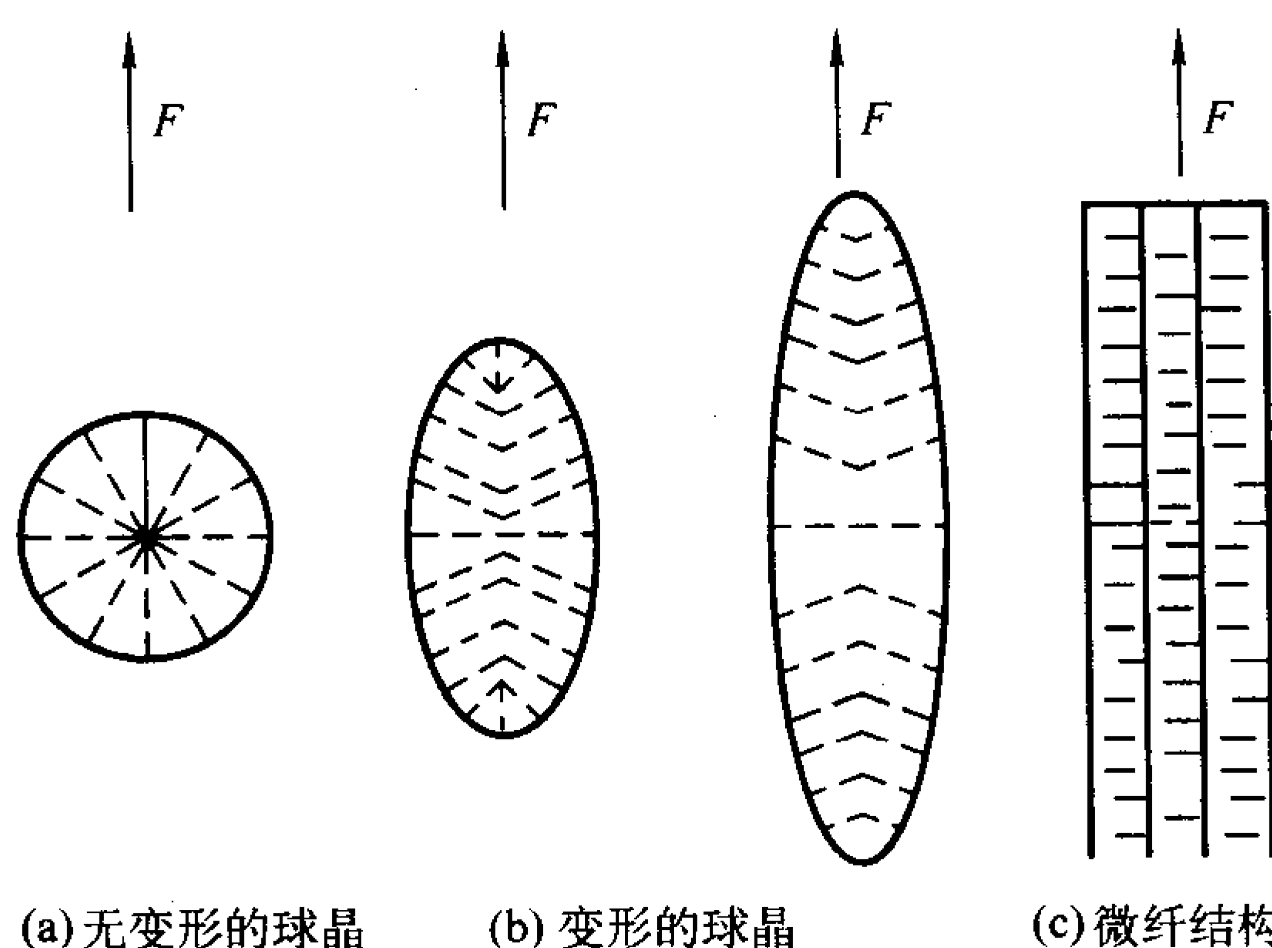


(a) 形成新的取向的折叠链片晶



(b) 形成完全伸直链片晶

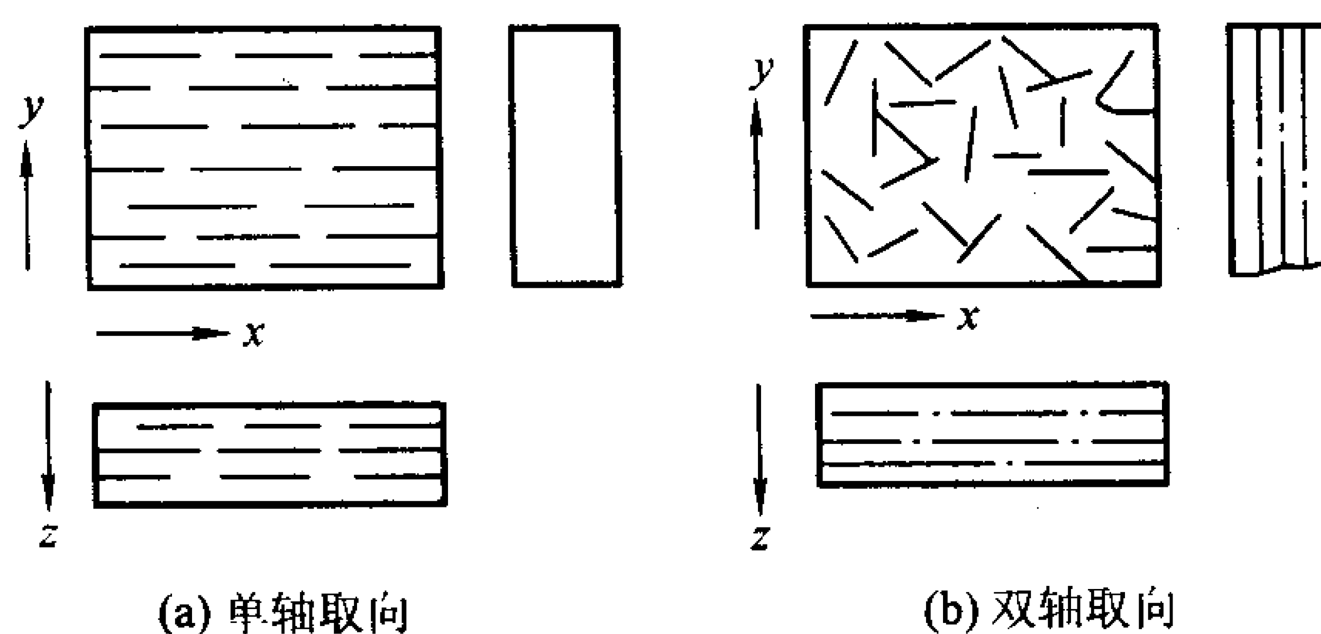
图 1.2-23　晶态聚合物在拉伸取向时结构变化示意图



(a) 无变形的球晶　(b) 变形的球晶　(c) 微纤结构

图 1.2-24　球晶拉伸形变时内部片晶变化示意图

度增加，厚度和宽度减小，高分子链或链段倾向于沿拉伸方向排列；双轴拉伸是指材料沿两个互相垂直的方向（x、y 方向）拉伸，面积增加，厚度减小，高分子链或链段倾向于于拉伸平面（x、y 平面）平行排列，但在 xy 平面内分子的排列是无序的。分别见图 1.2-25（a）、(b)。



(a) 单轴取向　(b) 双轴取向

图 1.2-25　取向聚合物中分子链排列示意图

单轴取向的最常见的例子是合成纤维的牵伸。薄膜也可以单轴拉伸取向。但是，这种薄膜平面上出现明显的各向异性，取向方向上原子间主要以化学键相连接，而垂直于取向方向上则是范德瓦耳斯力。因此，薄膜的强度在平行于取向方向虽然有所提高，但垂直于取向方向则降低了。在实际使用中，薄膜将在这个最薄弱的方向上发生破坏，因而实际强度甚至比未取向的薄膜还差。双轴取向的薄膜分子链取向平行于薄膜平面的任意方向，在平面上是各向同性的。

3.5.2 取向对制品性能的影响

聚合物取向后会有许多性能发生变化，例如，取向聚合物的拉伸强度、折射率及声速等都会出现各向异性。许多种中度和高度结晶聚合物的 T_g 随取向而增加。取向会使硬质塑料的软化温度下降等。但它主要影响聚合物的力学性能，对材料的实际使用具有很大意义。

1）拉伸强度和弹性模量　聚合物取向后分子链（和晶体）在取向方向上平行排列共同承受应力，结晶聚合物在取向中结晶度有所提高，而且球晶发生晶型转变或生成原纤维结构，使不稳定结构减少；另外取向还使已存在于材料表面和内部的一些裂纹和孔隙消除或转向，因而使材料的缺陷减少，裂纹难以发展，所以取向聚合物在取向方向上拉伸强度和模量随取向度的增加而提高，有的可提高几十倍。

但是聚合物在取向的垂直方向上由于主价键数目减少而更多地依靠分子间力的作用，因此强度和模量下降。如果是次价力较大的刚性和极性聚合物，如 PA/PET 等，其垂直方向上的强度和模量下降较少，可以成为性能良好的薄膜或纤维。但对于次价力较小的 PE、PP 等聚合物，垂直方向上的强度及模量则有很大的下降。这就使得 PP、PS、PE 等聚合物易于在平行取向的方向上开裂，如果是双轴取向的材料则可能呈平面型撕开。因此 PE、PP 等非极性聚合物难以制成各项性能均优良的高度取向的纤维。但是利用单轴取向后的 PP 薄膜易于在某个薄弱点处分裂成纤维的特点可以大量生产 PP 撕裂带和撕裂纤维。

2）弹性和冲击强度　聚合物在低倍拉伸时由于自由体积增加，链段活动能力增强，加上材料裂缝缺陷的减少和分子链平行排列共同承受外力等因素的共同作用使冲击强度也大为提高。即使是硬脆的 PS、PMMA 塑料经双轴拉伸后不但拉伸强度提高，断裂伸长率和冲击强度也大为增加，变成韧性材料。

在较高倍数的拉伸时高分子伸直，分子间作用力增大，体系黏度加大，发生力学玻璃化。这时聚合物刚硬性增加，弹性减少。PET、PA 和 PAN 纤维如果是作民用的，为增加弹性可于高倍拉伸后在松弛状态下进行热处理，使部分链段解取向，产品尺寸定型化。这时材料的取向度下降，强度减少一些，但弹性增加。如果是工业用纤维以及渔网丝和包装袋等产品需要高强度和低伸长率，则可以在拉伸下进行张紧热定型，用增加结晶度的方法来防止材料中高分子链段的松弛回缩。

3）取向聚合物的热收缩性　如前所述，取向状态的保持可以通过结晶和使温度低于 T_g 来实现。如果将温度升高到 $T \geqslant T_g$，则因高分子链段迅速卷曲回缩而解取向，材料长度减少，厚度或直径增加。对于非晶态聚合物这时可以基本全部回缩，但对于结晶性聚合物，在 $T_g \leqslant T \leqslant T_m$ 时只能回缩非晶态部分。取向聚合物的热收缩性能具有很大的实用意义。

① 收缩性包装膜　由于采用收缩性薄膜进行包装具有美观、价廉、简便、体积小、密闭和易于开拆等优点，目前已得到广泛应用，具有很大的发展前途。非晶态和熔点不高的结晶性聚合物均可制成热收缩性薄膜。热收缩性薄膜可采用双轴拉伸和吹管法制造。工艺关键是先制成片和管的坯材，冷却好再在略高于 T_g 温度下进行拉伸，然后迅速冷却定型。

② 塑料制品的尺寸稳定化　注射成形的塑料制品以及薄膜和纤维都存在较大程度的取向，会因内应力使制品在储存和使用中逐渐收缩而改变尺寸和形状，甚至引起开裂破坏。可以采用热处理和室温下存放一段时间的方法来使制品的尺寸和形状趋于稳定化，并且提高力学强度和耐热性。

4 分子热运动

聚合物结构和性能之间的关系是高分子物理学的基本内容。由于结构是决定分子运动的内在条件，而性能是分子运动的宏观表现，所以了解分子运动的规律可以从本质上揭示出不同高分子复杂结构与千变万化的性能之间的关系。一种聚合物结构不变，只是由于分子运动的情况不同就可以表现出非常不同的宏观性质。比如说，聚苯乙烯常温下是硬而脆的玻璃状固体，加热到 100℃时变成柔软而具有高弹性的橡胶状物体，再升温到 150℃以上就可以成为流动的液体。由此可见，研究聚合物的物理力学性能，必须在了解聚合物结构的基础上，弄清其内部分子运动的情况。

聚合物的结构比低分子化合物要复杂得多，自然其分子运动也要复杂和多样化。就其运动的特点，可以归纳如下。

4.1 分子热运动的特征

4.1.1 运动单元多重性

由于聚合物的长链结构，分子量很大，又有分子量多分散性，分子长短不一；可以带有不同的侧基，加上支化、交联、结晶、取向、共聚等，使得高分子的运动单元具有多重性。高分子的运动单元可以是侧基、支链、链节、链段和整个分子等。

聚合物的整个分子可以像小分子那样做振动、转动和移动，聚合物熔体的流动就是高分子链整体运动的宏观表现，而聚合物结晶是高分子整链运动的结果，在此过程中分子链通过整体运动互相整齐排列形成三维有序的晶态结构。

链段运动是保持高分子链质量中心不移动的情况下，高分子链中的一部分链段相对于另外一部分链段的运动，是其主链上单键内旋转的结果。可以说，链段运动是柔性高分子特有的运动形式。当温度高于玻璃化温度时，聚合物在外力作用下产生的高弹性形变就是链段运动的宏观表现。

链节、支链、侧基的运动则比链段运动需要更低的能量。

与小分子运动相比，聚合物的分子运动大致可以分为两种尺寸的运动单元，即大尺寸和小尺寸的单元。前者是指整个大分子链，后者是指链段和链段以下的小运动单元（链段、链节和侧基），如果按小分子的习惯用语把整个分子的运动称为布朗运动，那么可以把链段以下的运动单元的运动称为微布朗运动。

4.1.2 运动对时间的依赖性

在一定外力和温度条件下，聚合物从一种平衡状态，通过分子的热运动，达到与外界条件相适应的新的平衡状态，这个过程是一个速度过程，也称为松弛过程。由于聚合物的分子量很大，具有明显的不对称性，分子间相互作用很强，本体黏度很大，使得存在于聚合物中的分子运动需要慢慢完成，所需要的时间称为松弛时间。

如果在平衡态时某物理量的值为 X_0 在外场作用下，在 t 时刻该物理量的测量值 X 与平衡态值的关系一般为 $X = X_0 e^{-t/\tau}$。其中 τ 是一个具有时间量纲的参数，为松弛时间。松弛时间 τ 是用来描述松弛过程进行得快慢的物理量。当 τ 趋近于 0 时，则在很短的时间 t 内 X 达到 X_0/e，这意味着松弛过程进行的很快。低分子液体的松弛时间很短，约只有 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ s，因而它的松弛过程几乎是在瞬间内完成的。在我们日常的时间标尺上，觉察不出低分子的松弛过程，总把它看作是瞬变过程，如果松弛时间长，即过程要经过很长时间才能达到 X_0/e，就是说过程进行得很慢。因此，对指定的体系（运动单元），在给定的外力、温度和观察的时间标尺下，从一个平衡态过渡到另一个平衡态的快慢，取决于它的松弛时间 τ 的大小。

聚合物的松弛时间一般都比较长，因此当外场作用时间较短或观察的时间不够长时，不能观察到高分子的运动，仅当外场作用时间或实验时间足够长时才能观察到高分子的运动。另外由于高分子运动单元的大小不同，松弛时间的长短也是不一样的，使得聚合物体系的松弛时间不是单一的，短的可达几秒钟，长的可达到几个月，几年甚至更长。松弛时间的分布是很宽的，在一定范围内可以认为是一个连续的分布，因此有“松弛时间谱”的概念。

4.1.3　运动对温度的依赖性

温度对聚合物分子运动的影响是有两方面作用的。一方面，温度升高增加高分子热运动的能量；另一方面温度升高使聚合物体积膨胀，加大了分子间的自由空间。这两种作用的结果，都是随着温度的升高，松弛过程加快了或者说松弛时间缩短了。因此松弛时间和温度是有一定关系的，阿累尼乌斯（Arrhenius）方程：

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta H/RT} \tag{1.2-8}$$

式中，R 为气体常数；T 为热力学温度；ΔH 为松弛过程所需要的活化能；τ_0 为一常量。

从式（1.2-8）中也可以看出，如果聚合物体系的温度较低，运动单元的松弛时间 τ 就较长，因而在较短的时间内将观察不到松弛现象，只有在较长的时间内，才能觉察出松弛现象。但是如果温度升高，缩短了运动单元的松弛时间 τ，就能在较短的时间内观察到松弛现象。

4.2　力学状态与热转变

4.2.1　非晶聚合物的力学状态与热转变

对一块非晶聚合物试样施加一恒定的力，将试样发生的形变与温度的关系作图（图1.2-26），通常称为温度形变曲线或热机械曲线。当温度较低时，试样呈刚性固体状，在外力作用下只发生非常小的形变；温度升到某一定范围后，试样的形变明显地增加，并在随后的温度区间达到一相对稳定的形变，在这一区域中，试样变成柔软的弹性体，温度继续升高时，形变基本上保持不变；温度再进一步升高，则形变量又逐渐加大，试样最后完全变成黏性的流体。

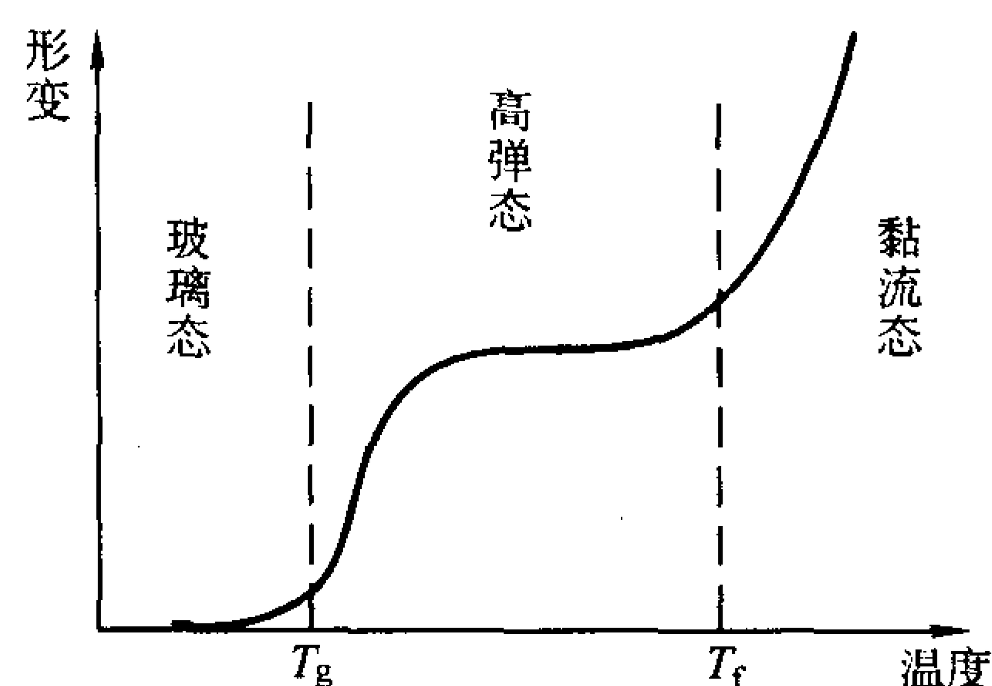


图1.2-26　非晶态聚合物的温度形变曲线

根据试样的力学性质随温度变化的特征，可以把非晶态聚合物按温度区域不同划为三种力学状态——玻璃态、高弹态和黏流态。并且存在两个转变区，即玻璃态与高弹态之间的转变，称为玻璃化转变，对应的转变温度即玻璃化转变温度，通常用 T_g 表示；而高弹态与黏流态之间的转变称为黏弹转变，对应的转变温度称为黏流温度，用 T_f 表示。如图1.2-26。

非晶聚合物随温度变化出现三种力学状态，这是内部分子处于不同运动状态的宏观表现。下面将介绍聚合物三种力学状态的特征与分子运动机理。

1）玻璃态　温度较低时（绝大多数非晶聚合物在200 K以下都处于玻璃态），分子运动的能量很低，不足以克服主链内旋转的位垒，因此不足以激发起链段的运动，链段处于被冻结的状态，只有那些较小的运动单元，如侧基、支链和小链节能运动，因此高分子链不可能实现从一种构象到另一种构象的转变。也可以说，链段运动的松弛时间几乎为无穷大。当非晶态聚合物在较低的温度下受到外力时，由于链段运动被冻结，只能使主链的键长和键角有微小的改变（如果改变太大会使共价键破坏），因此从宏观上来说，聚合物受力后的形变是很小的，形变与受力的大小成正比，当外力除去后形变能立刻回复。这种力学性质称虎克型弹性，又称普弹性，此时聚合物所表现的力学性质和小分子的玻璃差不多，因而称为玻璃态。

随着温度的升高，分子热运动能量逐渐增加，当达到某一温度时，虽然整个分子尚不能移动，但分子热运动的能量已足以克服内旋转的位垒，这时链段运动被激发，链段可以通过主链中单键的内旋转不断改变构象，甚至可以使部分链段产生滑移。也就是说，当温度升高到某一个温度，链段运动的松弛时间减少到与实验测量时间同一个数量级时，我们便可以观察到链段的运动而引起的各种物理性质的变化。聚合物便进入了高弹态。

2）高弹态　在高弹态下，聚合物受到外力时，分子链可以通过单键的内旋转和链段的构象改变以适应外力的作用，以达到新的平衡状态。以聚合物受到拉伸力为例，分子链在外力作用下从卷曲状态变到伸展状态，因而表现在宏观上可以发生很大的形变。一旦外力除去，分子链又要通过单键的内旋转和链段运动回复到原来的卷曲状态（因为卷曲状态的熵比伸展状态大），在宏观上表现为弹性回缩。这种受力后能产生可以回复的大形变的力学性质称为高弹性，它是非晶聚合物处于高弹态下的特有的力学特征。这是两种不同尺寸的运动单元处于两种不同的运动状态的结果：就链段运动来看，它是液体，就整个分子链看，它是固体，所以这种力学状态是双重的，兼具液体和固体的性质。由于弹性回复力随温度升高而增大，逐步与外力相抵消，故虽处在升温条件下，当高弹形变发展到一定程度便不再有明显增长，此时曲线上出现平台区。

温度进一步升高，高分子链的热运动能量和分子链间的空隙体积均可以使高分子链开始进行位移运动，此时聚合物由高弹态向黏流态转变。

3）黏流态　温度继续升高，不仅链段运动松弛时间缩短了，而且整个分子链移动的松弛时间也缩短到与实验观察的时间同数量级，这时聚合物在外力作用下便发生黏性流动，它是整个分子链互相滑动的宏观表现。这种流动同低分子液体流动相类似，是不可逆的变形，即外力除去后，变形不可能自发回复。

必须指出，玻璃态、高弹态、黏流态就热力学相态而言均属液相。其差别主要是变形能力即模量的不同，因此这三态都是力学状态。就分子运动而言，三者的差异仅是链段运动能力不同而已。所以三态之间的转变不是热力学相变，而是力学状态的转变。当然 T_g、T_f 也不是相转变温度。

4.2.2　晶态聚合物的力学状态与热转变

对于晶态聚合物，由于其中通常都存在非晶区，非晶部分在不同的温度条件下也一样要发生上述的两种转变。然而，由于结晶部分的存在，使链段运动受到晶格的束缚和限制，所以随着结晶度的不同，结晶聚合物的宏观表现是不同的。在轻度结晶的聚合物中，微晶体起着类似交联点的作用，这种试样仍然存在明显的玻璃化转变；当温度升高时，非晶部分从玻璃态变为高弹态，试样也会变成柔软的皮革状。随着结晶度的增加，相当于交联度的增加，非晶部分处于高弹态的结晶聚合物的硬度将逐渐增加，到结晶度大于40%后，微晶体彼此衔接，形成贯穿整个材料的连续结晶相，此时结晶相承受的应力要比非晶相大的多，使材料变得

坚硬，宏观上将觉察不到它有明显的玻璃化转变，其温度形变曲线在熔点以前不出现明显的转折。

结晶聚合物的晶区熔融后，是不是进入黏流态，要视试样的分子量而定。如果分子量不太大，非晶区的黏流温度 T_f 低于晶区的熔点 T_m，则晶区熔融后，整个试样便成为黏性流体；如果分子量足够大，以致于 $T_f > T_m$，则晶区熔融后出现高弹态，直到温度进一步升高到 T_f 以上，才进入黏流态。从加工成形的角度来看，后一种情况通常是不希望的，因为这样的聚合物需要提高加工温度，而且在高温下出现高弹态，将给加工成形带来麻烦，正是这个原因，结晶聚合物的分子量通常应控制得低一些，下限一般以满足机械强度的要求为度。

4.2.3　交联聚合物的力学状态

在交联聚合物中分子链间存在有交联键，它限制了整个分子链的运动，当温度升高时因有交联键存在，分子链不能发生移动，不会出现黏流态。若交联度较小，交联键间的分子链较长，大于链段的长度，温度升高时仍能产生链段的运动，则此交联聚合物能呈现明显的玻璃化转变，能出现玻璃态和橡胶态两种力学状态。随着交联度增加，两交联点间的链长逐渐减小，链段运动越来越困难，橡胶态产生的形变也越来越小。当交联度很大时，链段运动被抑制而不能出现玻璃化转变，此时的交联聚合物只具有玻璃态的力学特征而不能出现橡胶态。酚醛树脂用 10% 的固化剂（六亚甲基四胺）时橡胶态就不会出现，在高温下仍保持玻璃态。热固性塑料就是形成足够高的交联度来保持硬而强的力学性能。而橡胶制品则需要控制适当的交联度使之既有一定的高弹性，而又不出现不可逆形变。

4.3　玻璃态聚合物的分子运动

4.3.1　玻璃化转变

聚合物的玻璃化转变是指非晶态聚合物从玻璃态到高弹态的转变。对晶态聚合物来说，玻璃化转变是指其中非晶部分的这种转变。由于晶态聚合物中晶区的存在对其中非晶部分的分子运动有明显的影响，情况比较复杂。这里我们先讨论非晶态聚合物的玻璃化转变。

聚合物从玻璃态行为转变为高弹态行为时，模量将会跌落三个数量级。同时聚合物的许多物理性质，如比容、比热容、折射率、介电损耗、核磁共振吸收谱线宽度等都在 3～5℃的狭小温度区域内发生急剧的不连续的变化。图 1.2-27 是聚苯乙烯的比容与温度的关系，急速冷却时，比容发生急剧的不连续变化是在 360℃左右。考察这些性质在玻璃化温度发生的变化有助于我们对玻璃化转变本质的了解。

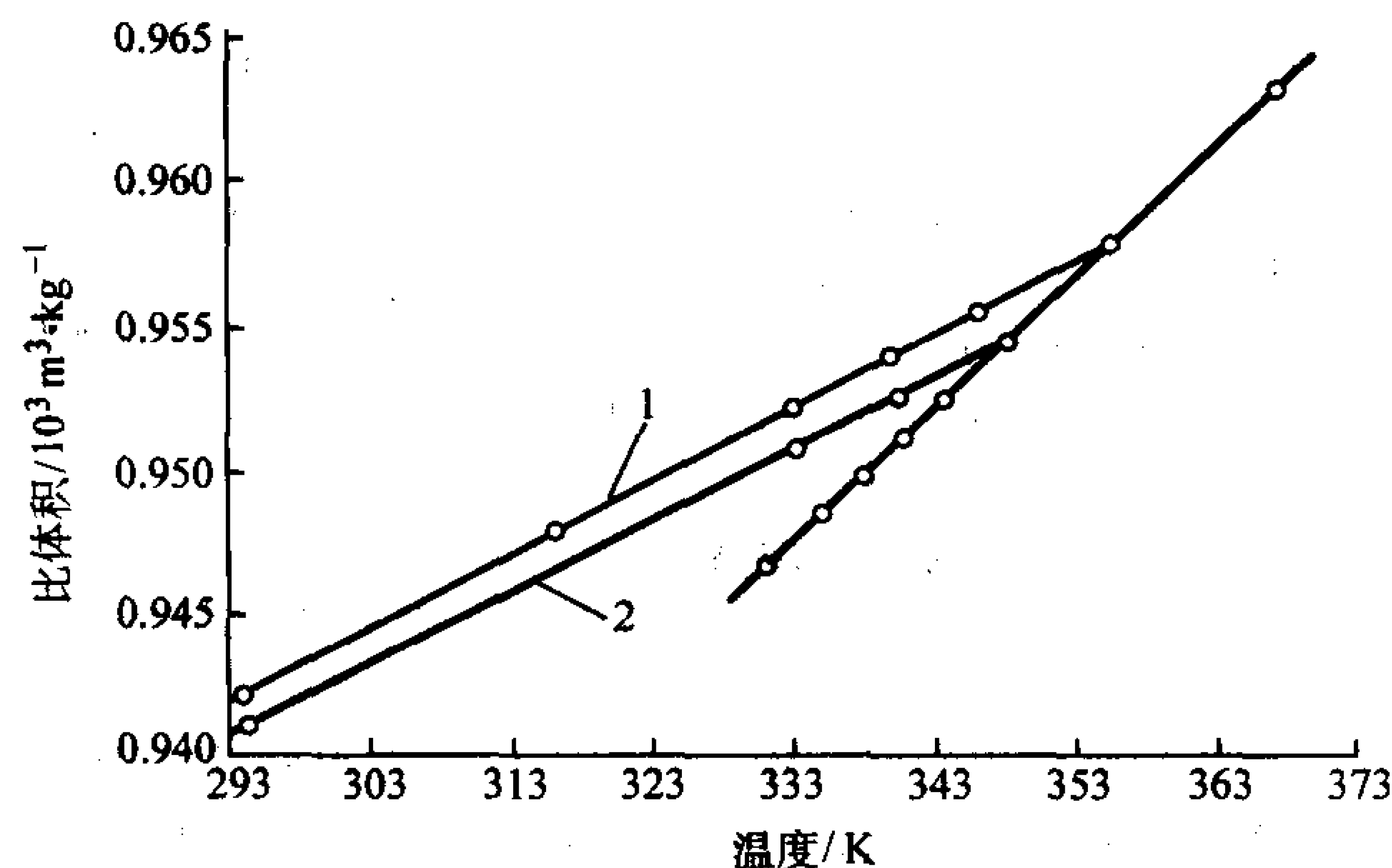


图 1.2-27　聚苯乙烯的比体积与温度的关系
1—急速冷却；2—冷却速率为 0.2 K/min

聚合物的比容 v 随温度的增加而增大，曲线的斜率即是体膨胀系数。聚合物在玻璃化温转变时，这个系数发生转折，体膨胀系数发生变化，曲线转折处对应温度就定义为 T_g。有时实验数据不产生尖锐的转折，习惯是把它们的直线部分外延，取这延长线的交点作为 T_g。从图 1.2-27 可以看出快速冷却得到的 T_g 比缓慢冷却得到的 T_g 来得高。冷却速率决定了观察时间，冷却越快观察时间越短，要求产生玻璃化转变时高分子链段的松弛时间也越短，因此产生玻璃化转变的温度 T_g 也就越高。

对于聚合物玻璃化转变，常用的理论解释有两种，即热力学理论和自由体积理论。热力学理论只给聚合物的玻璃化转变以定性的解释，而自由体积理论则给聚合物的玻璃化转变以半定量的解释。这里主要介绍自由体积理论。

自由体积理论是 Fox 和 Flory 提出的。他们认为，液体或固体物质其体积由两部分组成：一部分是被分子占据的体积称为已占体积；另一部分是未被占据的自由体积。后者以“孔穴”的形式分散于整个物质之中，正是由于自由体积的存在，分子链才可能通过转动和位移而调整构象。这一理论认为，当聚合物冷却时，自由体积先逐渐减小，到某一温度时，自由体积将达到一个最低值，这时聚合物进入玻璃态。此时，链段被冻结，自由体积也被冻结，在整个体系内所占的比例也维持恒定。因此对任何聚合物，玻璃化温度就是自由体积达到某一临界值的温度，在这个温度以下，没有足够的空间进行分子链的构象调整。

另外，自由体积理论也可以对松弛过程给出定性的解释。非晶态聚合物的分子排列不太紧密，即是内部有较多的自由体积存在。当聚合物熔体进行冷却时，若冷却速度很慢，使得每一温度下所停留的时间远大于该温度下链段运动的松弛时间，这样聚合物就可以有足够的时间进行构象调整，使自由体积逐渐迁移到物体的表面而释出。自由体积向物体外部的扩散形成所谓冷却收缩，从而达到与该温度相应的平衡体积。如果的确能得到这种缓慢冷却的话，那么比容-温度曲线就不发生转折，如图 1.2-27 虚线部分显示。但是实际测定中，冷却速度是很快的，而且随温度下降，体系黏度增加，松弛时间 τ 随之增大，当温度降低到某一值时，在该温度下的停留时间是小于链段的松弛时间时，链段在观察时间内来不及调整构象，造成聚合物体积变化滞后于温度变化，聚合物整体的实际体积总是大于该温度下的平衡体积，因此比容-温度曲线在该温度处出现拐点。冷却速度越快，在某一温度下停留的时间就越短，曲线发生转折的温度相应就越高，测得的 T_g 就越高。相反，冷却速度越低，测得的 T_g 也越低。

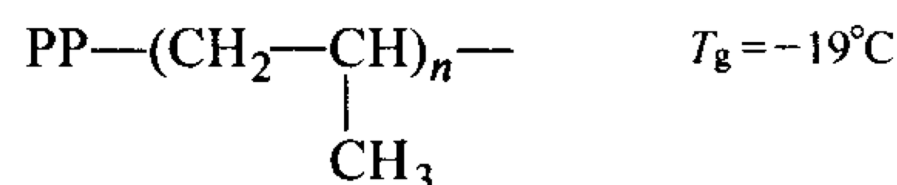
4.3.2　玻璃化转变温度及影响因素

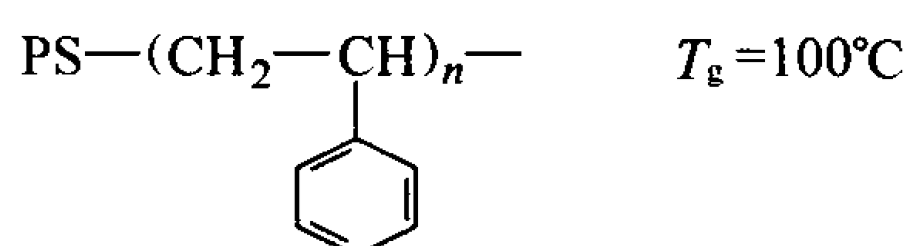
尽管像无机玻璃一样，无定形聚合物材料没有熔点，但它们有一个玻璃化转变温度 T_g。对于具有足够大分子量的聚合物，在温度高于 T_g 的温度则变成了坚硬的固体——塑料。平时我们所说的所谓塑料和橡胶就是按它们的玻璃化温度是在室温以上还是在室温以下而言的。T_g 在室温以下的是橡胶，T_g 在室温以上的是塑料。因此从工艺角度来看，玻璃化温度 T_g 是非晶态热塑性塑料（如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和硬聚氯乙烯等）使用温度的上限，是橡胶（如天然橡胶、丁苯橡胶等）使用温度的下限。T_g 是聚合物的特征温度之一，可以作为表征聚合物的指标。

玻璃化温度是高分子链段开始运动（或冻结）的温度，而链段运动是通过主链内旋转来实现的，因此凡是影响高分子链柔性的因素都影响 T_g。减弱高分子链柔性或增加分子间作用力的因素，如引入刚性或极性基团以及交联都使 T_g 升高，而增加分子链柔性的因素，如引进柔性基团、加入增塑剂都使 T_g 下降。

1）分子链化学结构的影响　聚合物的化学结构对玻璃化转变温度有很大影响。一些最重要的影响因素有：体积大的基团、极性基团和分子间力的强度。

体积庞大的侧基由于提高了键旋转所需能量，从而使 T_g 升高。例如：PP 中的—CH_3 基，PS 中的苯甲基与 H（$T_g = -100℃$）相比都使 T_g 提高。侧基体积越大，影响越明显。

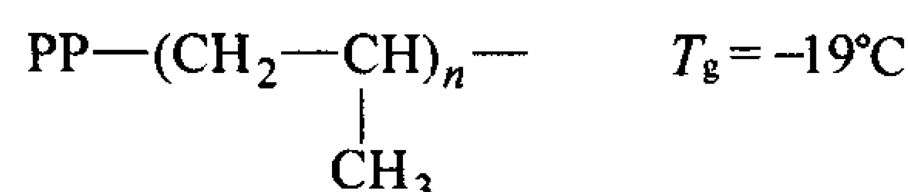


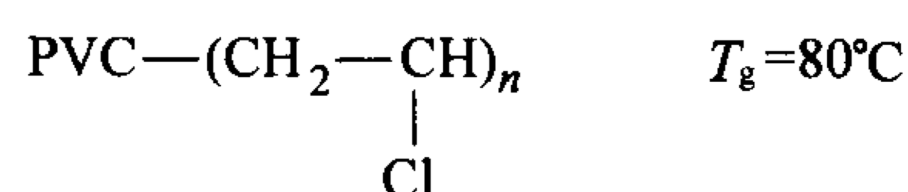


主链上的刚性基团，如环状结构，由于降低了链段的活动性而显著提高 T_g。PET 主链上的苯环，就是其玻璃化转变温度为什么是 80℃ 的主要原因之一。这种主链的刚性也增加了 PET 的强度。通常，主链上的环状结构比侧基上的相同环状结构在提高 T_g 方面要有效得多。交联由于形成更为刚硬的结构从而妨碍链段活动，因此也会提高 T_g。

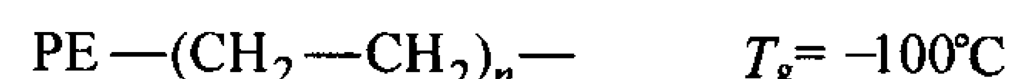
主链上的双键则有一些不同。双键本身类似于环状结构，是刚性的，所以不能环绕双键旋转。然而，双键的存在却能使与之相连单键的旋转更为容易，部分原因是因为双键降低了对连接在下一个碳原子上基团旋转的干扰的缘故。所以，双键的存在事实上起到了提高链柔顺性从而降低 T_g 的作用。合成橡胶如聚丁二烯在聚合物主链上就含有双键。

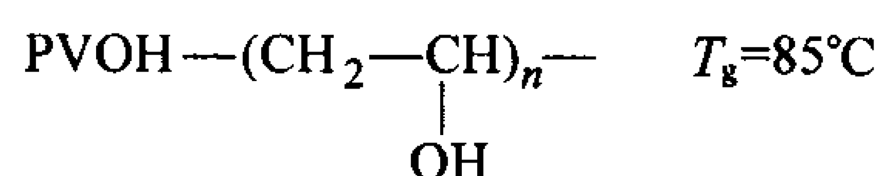
极性大的基团由于能增大分子间作用力所以能提高 T_g，因为发生旋转必须克服这种作用力。比较 PP 中—CH_3 和 PVC 中—Cl 的作用，可以发现与 PE 相比，不仅提高了 T_g，而且极性更大的—Cl 表现出更为显著的效果。





氢键提供了特别强的分子间作用力，也对 T_g 有很大的影响。—OH 基不仅是极性基团，而且能产生氢键，因此 PVOH 与 PE 相比，—OH 基使玻璃化转变温度提高了 185℃。





2）分子量的影响　在分子量较低时，聚合物的 T_g 随分子量增加而升高，但是当分子量达到一个临界分子量 M_c 后，T_g 就不再随分子量变化而变化（图 1.2-28）。产生这种现象的原因是，高分子链端链段只有一端受到与其他相连接链段的牵制，而中间链段的两端都受到牵制，因而，链端链段的活动能力强，贡献的自由体积也大。分子量较低时，链端链段的含量多，自由体积大，因而 T_g 就低。当分子量增加时，链端含量减少，自由体积减少，随之 T_g 就增大，但是当分子量超过临界分子量 M_c 时，链端链段很少，自由体积随分子量的增加而减少得甚少，因而 T_g 随分子量的增加而升高的就很小，甚至不随分子量变化而变化。

3）交联的影响　高分子链之间的化学交联阻碍链段运动，使柔性降低，T_g 升高。一般说来，轻度交联对链段运动的阻碍较小，所以 T_g 升高不多。随着交联度增加，链段运动受到越来越大的阻碍，表现为 T_g 升高幅度也增大。当交联度增加到一定值时，聚合物直至分解都不呈现高弹态。表 1.2-1 给出了硫化橡胶的 T_g 随化合硫含量的变化关系。

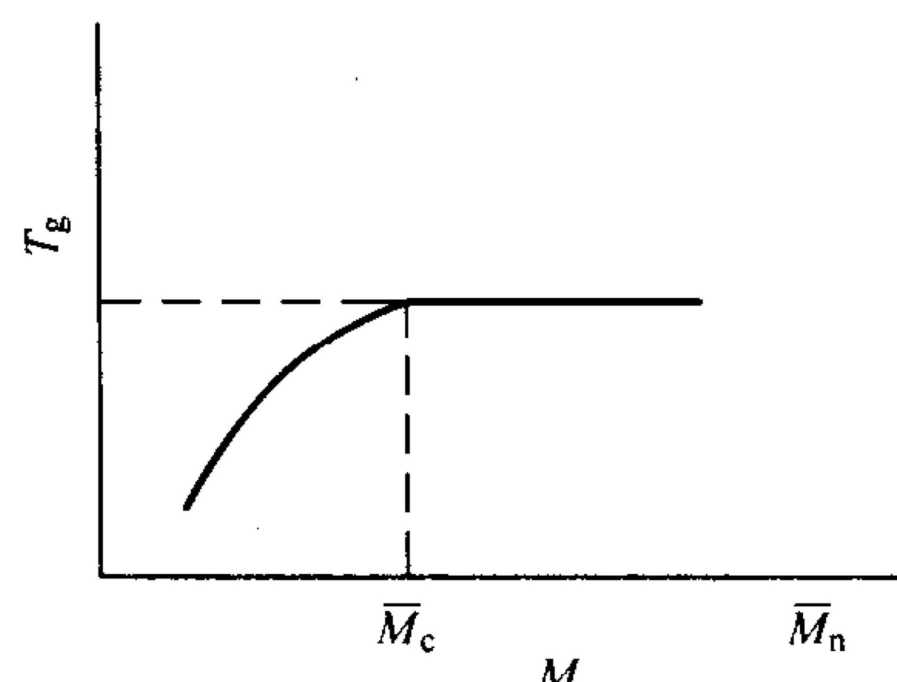


图 1.2-28　T_g 与 M 的关系

表 1.2-1　化合硫含量对硫化橡胶 T_g 的影响

橡胶中硫化橡胶的含量/%	0	0.25	10	20
T_g/℃	-65	-64	-40	-24

4.4　高弹态聚合物的分子运动

4.4.1　高弹性的特征

非晶聚合物在 T_g 和 T_f 之间的温度范围内处于高弹态，高弹态是柔性链聚合物独特的力学状态，处于高弹态下的聚合物表现出有别于其他材料的力学特征——高弹性（或称橡胶弹性）。这时由于聚合物特有的链段运动的结果。高弹性的主要特征如下。

1）弹性形变大。在弹性范围内的伸长率，高弹性形变高达 1 000%以上，而金属材料、非金属材料及玻璃等的普弹性形变仅为 0.1%～1.0%。

2）形变需要时间。橡胶受到外力拉伸或压缩时，产生的形变总是需要长时间达到平衡形变，即具有松弛特性。这时由于橡胶在外力作用下，进行的链段运动克服分子间的内摩擦阻力，需要时间，因而形变落后于外力，形变需要时间。

3）形变有热效应。若对橡胶薄片快速拉伸，接着马上把它贴在嘴唇上，会微微感到薄片在发热。反之，回缩时有吸热现象发生。而且放热量随伸长率增大而增加。发生这种现象的原因是：橡胶拉伸形变时，分子链和链段由混乱排列变成比较规整排列，熵值减少放出热量；由于克服分子间内摩擦阻力而消耗能量变成热量；天然橡胶及很多合成橡胶在拉伸时发生微量结晶，放出少量热量。

4）弹性模量小。橡胶的弹性模量通常要比其他固体物质小，只有 10^5～10^6 Pa，而且高弹性模量会随温度的升高而增大，随温度降低而减小。

4.4.2　影响高弹性的结构因素

高弹性与链结构密切关联，所以在一切改善和提高橡胶性能的措施中以改变和调整结构因素最为重要。

作为橡胶使用的聚合物在室温下应具有很好的高弹性，因此作为橡胶使用的聚合物在室温应是非晶态的，且它的玻璃化温度应远远低于室温。分子量足够高的柔性链聚合物能否在常温下呈现高弹态，这与它的分子链结构特征密切相关。如前述，聚合物在常温下之所以有高弹性，是由于常温下高分子链段运动能迅速适应外力的作用而改变构象，即要

求分子链在常温下能够充分地显示出柔性。但具有高度柔性的分子链并不一定能形成高弹性的材料，例如聚乙烯是典型的柔性链，但在常温下却是塑料而无高弹性，很明显是因为聚乙烯的较强的结晶能力使材料呈半结晶态而失去了高弹性。所以只有在常温下不易结晶的由柔性链大分子组成的材料才可能成为高弹性材料，换言之，破坏或降低某些聚合物在常温下的结晶能力就可能使之呈现高弹性。在这个方面，增加链的不规整性是一个很有效的途径。例如聚乙烯氯化所得的氯化聚乙烯在缓慢变形条件下就具有高弹性。

为了防止橡胶在使用中发生永久变形和提高其强度，在加工制造时，都要进行硫化处理，使高分子链间进行化学交联。橡胶主链双键的存在为实现硫化提供方便，常用硫作为橡胶的交联剂（硫化剂），并以某些含硫或其他元素的有机化合物作为交联反应的促进剂（硫化促进剂）。对于主链上不含双键的高弹性聚合物，如聚二甲基硅氧烷橡胶等，则用有机过氧化物为硫化剂，有些合成橡胶也可采用辐射交联。硫化使橡胶的线形高分子链交联成为立体网状结构，受力时可以消除或减少其高分子链之间的相互滑移，防止橡胶在使用中产生永久变形，保持橡胶的尺寸稳定，提高其力学强度，降低其结晶能力，使其高弹态温度范围加宽。但是，如果交联度过高，会使高分子链段运动受到阻碍，橡胶的高弹性就会大大下降。

近年来，通过分子链或链段间的次价键来实现的物理交联方法引起了人们广泛的关注，这种次价键处于高温时因链段运动的加剧而被削弱，分子链间因此会出现相对滑移而使材料具有热塑性，可进行反复的热塑加工。当材料处于冷却状态时，次价键获得加强，物理交联重又呈现，使材料成为强度和尺寸稳定性兼备的高弹性物体。因此，聚合物材料的高弹性既可来自化学交联，也可以来自物理交联。

4.5 黏流态聚合物的分子运动

不论塑料、纤维，还是橡胶，凡属于热塑性材料，其成形过程一般都有三个基本步骤：加热塑化、流动成形和冷却固化。所谓加热塑化就是经过加热使固体聚合物变成黏性流体。绝大多数聚合物都是利用其黏流态时的流动行为作为加工成形的前提条件的。聚合物的黏流温度通常不超过300℃，远较其他材料低，因此对加工成形提供了极大方便，也成了聚合物的一大优点。因此关于聚合物熔体的性质，即关于其流动行为的研究，特别是研究它与一般液体相比具有什么样的特性，在实际应用中具有重要意义。

1）高分子流动的机理　一般液体的流动，可以简单描述为：随着温度的升高，低分子物质由固体变成液体时体积要膨胀，此时低分子液体中存在许多与分子尺寸相当的孔穴。当无外力存在下，分子凭借本身热运动，获得一定的能量克服周围分子对它的作用跃迁到邻近的孔穴中，同一孔穴周围的分子跃入这个孔穴的概率是相等的。若有外力存在，分子将沿外力作用方向从优跃迁，分子向前跃迁后，分子原来占有的位置成了新的孔穴，又让后面的分子向前跃迁。分子在外力方向上的从优跃迁，使分子通过分子间的孔穴相继向某一方向移动，形成液体的宏观的流动现象。

上述孔穴理论在高分子流动中不能原封不动的照搬，这是因为在高分子熔体内要形成许多能容纳整个大分子的巨型孔穴是不可能的。很多试验证明，高分子流动时不是以整个分子作为跃迁单位的，而是通过链段的相继跃迁达到逐步位移来完成整个大分子链的总体位移的，因此聚合物流动活化能与分子量无关。这种流动就像是蚯蚓的蠕动，其流动模型并不需要聚合物熔体中产生整个分子链那样大小的孔穴，而只要有如链段大小的孔穴就可以了。这里链段也称为流动单元，其大小相当于含几十个左右的主链原子

2）呈现非牛顿性的高分子流动　低分子液体流动时，切应力 σ 与剪切速率 $\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$ 的关系是

$$\sigma = \eta \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} = \eta\dot{\gamma} \qquad (1.2\text{-}9)$$

式（1.2-9）称为牛顿流体公式，式中 $\dot{\gamma}$ 为单位时间的切应变，称为切变速度或剪切速率，也是液体流动的速度梯度，单位是 s^{-1}，比例常数 η 称为黏度，是剪切速率为 1 时，单位面积上所受到的阻力（剪切力），单位是 N/m^2，或 Pa·s。遵从这一定律的流体，黏度不随剪切应力和剪切速率的大小而改变，始终保持常数，该类流体通称为牛顿流体。低分子液体和高分子稀溶液大多属于这一类。

对于高分子熔体，试验证明，其黏度随剪切应力或剪切速率改变而改变。如图 1.2-29 所描述的那样，随剪切速率变大，黏度反而变小，这种流体称为“非牛顿流体”。高分子在流动时，各液层间总存在一定的速度梯度，细而长的大分子链同时穿过几个流速不等的液层，所以大分子链上各个部分在流动时必然处于流速不等的状态之中。这种不稳定的状态不可能持久，每个大分子链都力图使自己全部进入同一流速的流层。不同流速的液层是平行分布的，因此导致大分子链在平行于流动的方向上取向，这种现象就像是河流中随水一起流动的细而长的绳子一样，其结果总是沿流水的方向作出排列。聚合物流动时，剪切速率或剪切应力增加，将更有利于分子链的取向和定向流动，即更有利于流动阻力的降低。

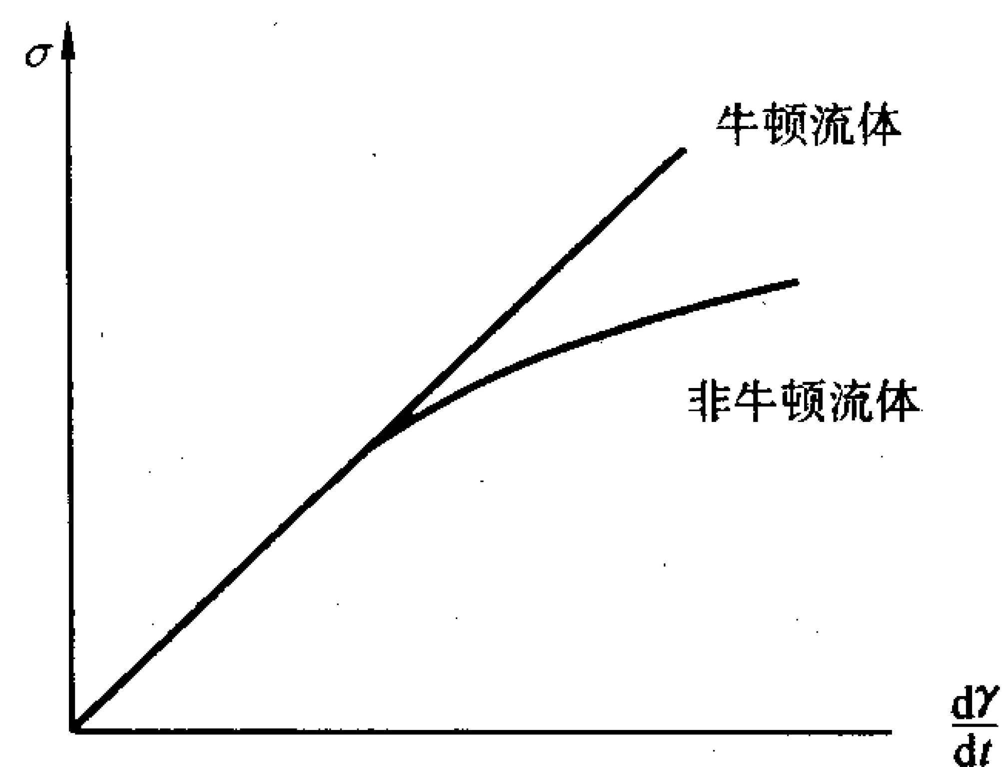


图 1.2-29　剪切应力与剪切速率之间的关系

3）有高弹形变的高分子流动　低分子液体所产生的形变是完全不可逆的，而聚合物在流动过程中所发生的一部分形变是可逆的。因为聚合物的流动不能简单理解为大分子链间的简单相对位移，它是各个链段分段运动的总结果。在外力作用下，高分子链不可避免地要沿外力的方向有所伸展，也就是说，在聚合物进行黏性流动时，会伴随一定量的高弹形变，这部分高弹形变当外力消失以后，高分子链又要卷曲起来的，因而整个形变要回复一部分，如图 1.2-30 所示。

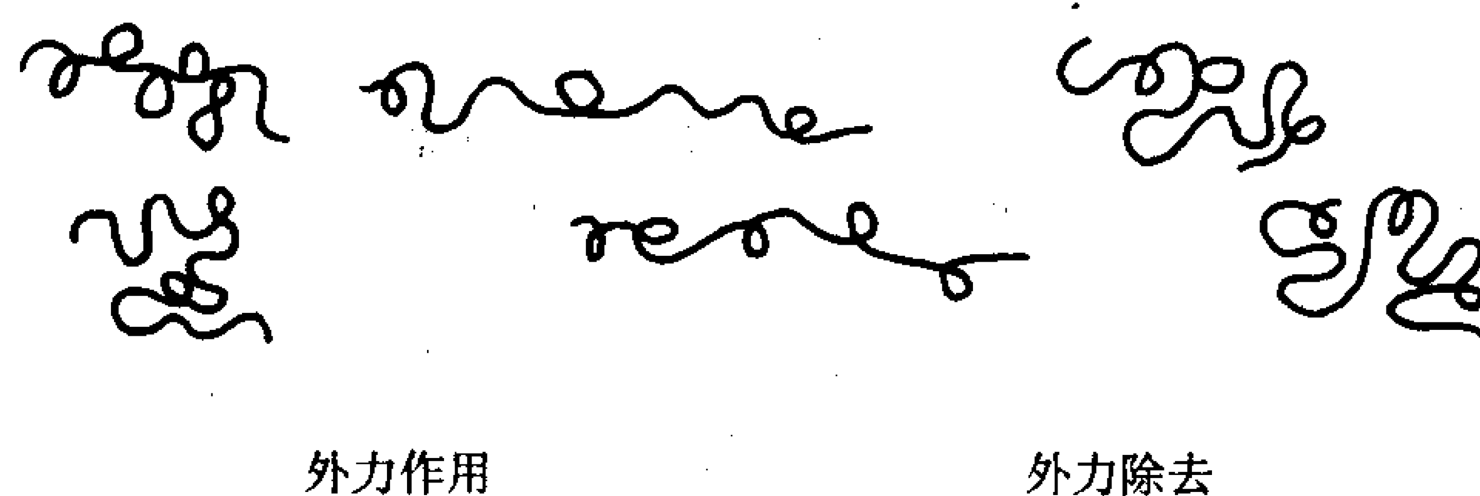


图 1.2-30　高分子链的弹性回复

高弹形变的回复过程也是一个松弛过程，回复的快慢因链的柔顺性以及温度的不同而不同，链的柔顺性越大，温度越高，回复越快。正因为高分子流动中伴随有可逆的高弹形变，聚合物熔体（包括聚合物浓溶液）的流动就属于非稳定流动。在聚合物的流动形变中，不可逆与可逆部分均随时间

而发展，两种形变汇合在一起所体现的黏度仍借用牛顿定律来表示，称为“表观黏度”，以区别于牛顿黏度。

在聚合物挤出成形过程中，会出现截面实际尺寸大于口模的尺寸的现象，称为出模膨胀。出现这种现象就是因为聚合物熔体在离开口模后，外力消失，其在流动过程中发生的高弹形变回缩而引起的。膨胀的程度与聚合物的性质和流动条件有关，一般分子量越大，流速越快，挤出机头越短，温度越低，则膨胀程度越大。所以在加工过程中要充分注意聚合物这个流动特点。

5 聚合物结晶

5.1 分子结构与结晶能力

聚合物的结晶能力有很大差别，有些聚合物容易结晶，有些则不容易结晶，甚至还有一些完全没有结晶的能力。这是由于高分子具有不同的结构特性造成的。聚合物结晶的必要条件是分子结构的对称性和规整性，这也就是影响其结晶能力的主要结构因素。

5.1.1 链的对称性和规整性

通过分析各种聚合物的结晶能力与结构的关系可知：结构简单规整、对称性好的聚合物具有优良的结晶能力。分子链的对称性越高，规整性越好，越容易规则排列形成高度有序的晶格。例如聚乙烯和聚四氟乙烯的分子，主链上全是碳原子，碳原子上全是氢原子或氟原子，结构简单、对称又规整，所以非常容易结晶，结晶度可达95%，而一般聚合物的结晶度仅为50%左右。但是，将聚乙烯氯化后，由于分子链的对称性受到破坏，便失去了原有的结晶能力。

再如自由基聚合得到的无规立构聚氯乙烯，由于氯原子的引入，破坏了链的对称性，也破坏了化学结构的规整性（有不同的键接方式）和几何结构的规整性（构型任意），所以应属于非结晶性聚合物范畴。但是，由于氯原子电负性较大，分子链上相邻的氯原子相互排斥且彼此错开排列，形成近似于间同立构的结构，所以有微弱的结晶能力，使其具有很小的结晶度。聚偏二氯乙烯分子链的对称性比聚氯乙烯好，所以结晶能力比聚氯乙烯有了很大提高；无规立构聚乙烯醇能够结晶，结晶度可达60%左右，这是由于羟基的体积较小，对分子链的几何结构规整性破坏不大的缘故。与此不同的是，定向聚合物得到的等规立构聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯，由于大分子链兼具化学和几何规整性，所以都属于结晶性聚合物，在一定条件下可以结晶。

在二烯类聚合物中，由于存在顺反异构，如果主链的结构单元的几何构型是无规排列的，则链的规整性也受到破坏，不能结晶。如通过定向聚合的此类聚合物则属于结晶性的。其中，尤其以链对称性最好的反式聚丁二烯最容易结晶。顺式聚合物的结晶能力一般小于反式聚合物。

当然也有几个例外，如自由基聚合的聚三氟氯乙烯，虽然主链上有不对称碳原子，而又不是等规聚合物，却具有相当强的结晶能力，最高结晶度可达90%。一般认为，这是由于氯原子与氟原子的体积相差不大，不妨碍分子链作规整排列，因此仍能结晶。所以分子链的规整性对聚合物的结晶性的影响还应该就具体问题作具体分析。上述的一些结晶条件都只是一种充分条件。

5.1.2 共聚物的结晶能力

共聚物的结晶能力与共聚单体的结构、共聚物组成、共聚物分子链的对称性、规整性等都有关系。

一般来说，无规共聚通常会破坏链的对称性和规整性，从而使共聚物结晶能力降低。共聚单体的数量和类型决定了妨碍结晶的程度，所以生成的聚合物可能是部分结晶的，也可能是完全无定形的。如果共聚单体是异质同晶（即两种单体在均相时的结晶结构相同）的，例如乙烯醇EVOH的情形，也可以生成结晶度很高的聚合物，即使在共聚合度很高的情况下也是如此。如果共聚单体不是异质同晶的，不管与共聚单体相关的均聚物本身是无定形的还是高度结晶的，少量共聚单体都会导致聚合物结晶能力下降及晶体熔点降低。在大多数情况下，两种共聚单体数量都相当多的无规共聚物是完全无定形的。

嵌段和接枝共聚物如果能结晶，通常趋向于形成由一种单体的分子链段组成较小的晶区。即嵌段和接枝共聚物中的各种高分子链段，基本上保持着相对的独立性，其中能结晶的嵌段（支链）将形成自己的晶区，不能结晶的嵌段（接枝）仍维持原来的非晶态。如聚酯-聚丁二烯-聚酯嵌段共聚物，聚酯段仍可较好地结晶，形成微晶区，起到物理交联作用。而聚丁二烯段在室温下可以有高弹性，使共聚物成为一种良好的热塑性弹性体。

5.1.3 其他结构因素

一定的链的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必须的，链的柔顺性不好将在一定程度上降低聚合物的结晶能力。例如柔顺性好的聚乙烯结晶能力极强；主链上含苯环会使对苯二甲酸乙二酯链的柔顺性下降，结晶能力减弱，其熔体冷却速率稍快，便来不及结晶；而主链上苯环密度更大的聚碳酸酯，链柔顺性更差，结晶能力减弱，通常情况下很不容易结晶。

支化使链对称性和规整性受到破坏，使结晶能力降低，因此高压法得到的支化聚乙烯结晶能力小于低压法制得的线形聚乙烯。

交联会大大限制链的活动性。轻度交联时，聚合物的结晶能力下降，但还能结晶，如轻度交联的聚乙烯和天然橡胶。随着交联度增加，聚合物便迅速失去结晶能力。

分子间力也往往使链的柔顺性降低，影响结晶能力。但是分子间能形成氢键时，则有利于结构的稳定。

5.2 结晶速度及影响因素

结晶性聚合物因分子结构和结晶条件不同，其结晶速度会有很大差别。而结晶速度大小又对材料的结晶程度和结晶状态有显著影响。为此，研究聚合物的结晶动力学将有助于人们控制结晶过程，改善制品性能。

5.2.1 结晶速度的测定方法

研究聚合物的结晶速度的实验方法大体可以分为两类：一类是在一定温度下观察试样总体结晶速率，如膨胀计法、光学解偏振法、DSC法等；另一类是在一定温度下观察球晶半径随时间的变化，如热台偏光显微镜法、小角激光光散射法等。下面主要介绍膨胀计法。

聚合物结晶过程中，从无序的非晶态排列成高度有序的晶态，由于密度变大，会发生体积收缩，观察体积收缩即可研究结晶过程。方法是将试样与跟踪液（通常是水银）装入一膨胀计中，加热到聚合物熔点以上，使其全部熔融。然后将膨胀计移入恒温槽内，观察毛细管内液柱的高度随时间的变化。如果以 h_0、h_∞ 和 h_t 分别表示膨胀计的起始、最终和 t 时间的读数，以 $(h_t-h_\infty)/(h_0-h_\infty)$ 对 t 作图，就可以得到如图1.2-31所示的反s形曲线。该曲线表明，聚合物在等温结晶过程中，体积变化开始较为缓慢，过了一段时间后速度加快，之后又逐渐减慢，最后体积收缩变得非常缓慢，达到平衡状态。

从等温结晶曲线还可以看出，不仅体积收缩的瞬时速度一直在变化，而且变化终点所需的时间也不明确，不能用结晶过程所用的全部时间来衡量。但是，体积收缩一半的时间则是可以较准确地测量的，因为在这点附近体积变化的速度

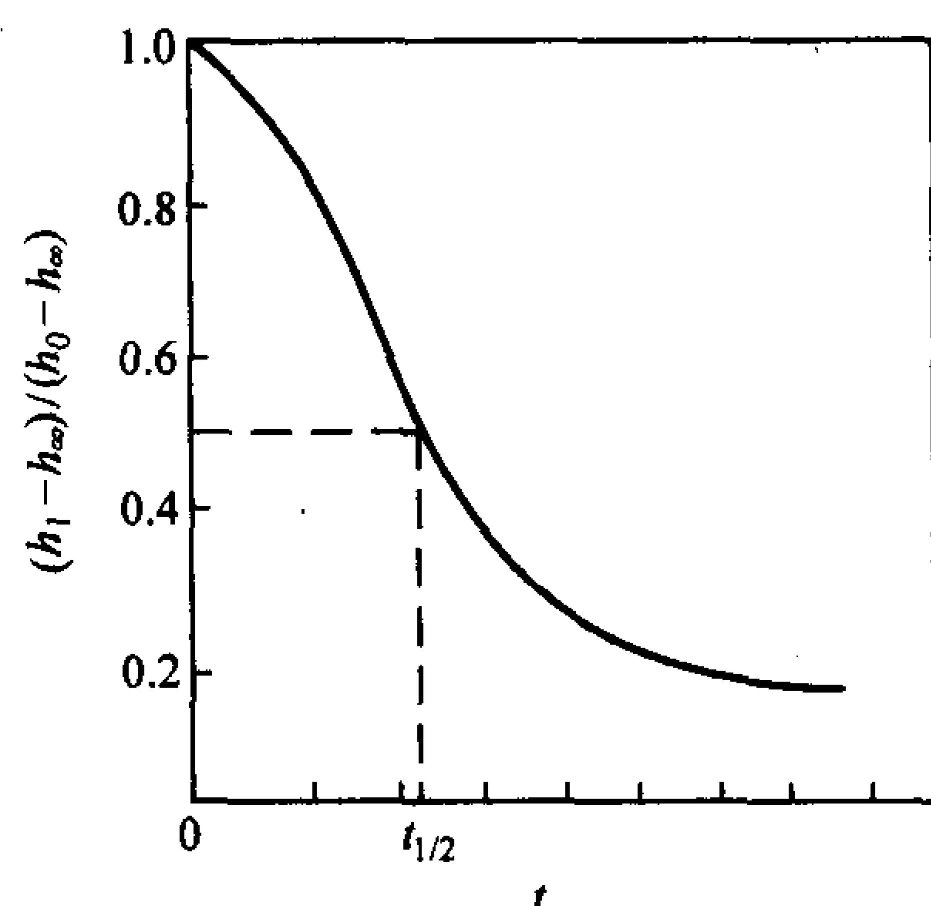


图 1.2-31 聚合物的等温结晶曲线

较大，时间测量的误差较小。为此，通常规定体积收缩进行到一半所需要的时间的倒数 $t_{1/2}^{-1}$ 作为实验温度下的结晶速度，单位为 s^{-1}、min^{-1} 或 h^{-1}。

用膨胀计法测定聚合物结晶速度具有简便、重复性好等优点。但是，由于体系充装水银，热容量较大，聚合物熔融后移入等温结晶"池"达热平衡所需时间较长，故对结晶速度很快的聚合物不适用。

5.2.2 影响聚合物结晶的各种因素

1）温度的影响 选用膨胀计法在一系列温度下观察聚合物的等温结晶过程，可以得到一组 $t_{1/2}^{-1}$ 即结晶速度值，然后以 $t_{1/2}^{-1}$ 对 T 做图，即可得到结晶速度-温度曲线。一些聚合物的结晶速度与温度的关系曲线如图 1.2-32。

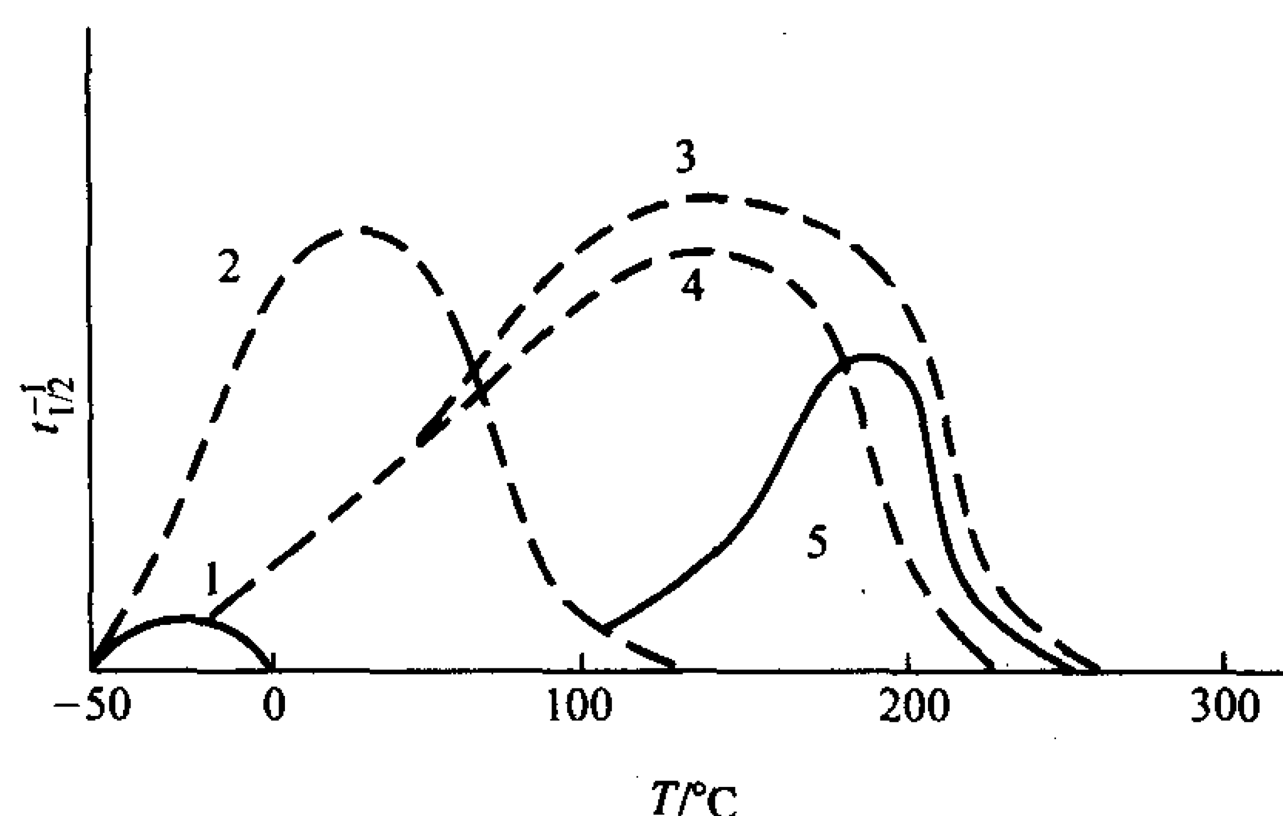


图 1.2-32 一些聚合物的结晶速度与温度的关系

1—橡胶；2—聚乙烯；3—尼龙 66；
4—尼龙的共聚体；5—聚对苯二甲酸乙二酯

如果用偏光显微镜直接观察一系列温度下球晶的生长速度，在球晶半径对时间的图上，将得到一组通过坐标原点的直线，每一根直线的斜率代表该温度下的球晶径向生长速度。以球晶径向生长速度对温度作图，也可得到与膨胀计法类似的曲线。

仔细分析上列实验结果可以知道，尽管不同聚合物结晶速度随温度的变化关系各不相同，但是它们的变化趋势是相同的，即均呈单峰形。而且结晶温度范围都在其玻璃化温度与熔点之间，在某一适当的温度 T_{max} 下，结晶速度将出现极大值。T_{max} 可以由熔点 T_m 利用以下经验关系式来估算：

$$T_{max} = (0.80\sim0.85)\ T_m \qquad (1.2\text{-}10)$$

温度单位为 K。例如聚丙烯的 T_m 为 449 K，T_{max} 为 393 K。

聚合物和小分子熔体的结晶过程相同，包括两个步骤，即晶核的形成和晶粒的生长，晶核形成又分为均相成核和异相成核两类。均相成核为熔体中的高分子链段依靠热运动形成有序排列的链束（晶核），其过程有时间依赖性。异相成核则以外来杂质、未完全熔融的残余结晶聚合物、分散的小颗粒固体或容器的器壁为中心，吸附熔体中的高分子链有序排列而形成的晶核，故常为瞬时成核，过程与时间无关。

在均相体系中，结晶过程是由晶核的生成与晶体的生长两个阶段所组成的。所以均相成核只有在稍低的温度下才能发生，因为温度过高，分子热运动过于剧烈，链段无法排列成有序状态，晶核就不容易形成，即使形成晶核也不稳定，容易被分子热运动所破坏，随着温度降低，均相成核的速度将逐渐增大。晶体的生长过程则取决于链段向晶核扩散和规整堆砌的速度，与晶核的生成情况相反，随着温度的降低，链段的活动能力降低，且由于熔体的黏度增大，晶体的生长速度下降。当温度降低到玻璃化温度以下时，整个链段被冻结，晶体生长基本停止。所以一般只有在低于熔点、高于玻璃化温度的范围内聚合物才能结晶。因此，从整个结晶过程看，在较低温度下，有利于成核，却不利于晶体生长，故结晶速度很小，而在较高温度下，虽然晶体生长速度较大，但晶核生成的速度很小，结晶速度同样很小。只有在熔点与玻璃化温度之间的某一适当温度时，晶核的生产速度和晶体的生长速度都较大时，结晶速度才会出现极大值。

2）分子量的影响 对于同一种聚合物，分子量对结晶速度是有显著影响的。一般，在相同的结晶条件下，分子量大，熔体黏度增大，链段的运动能力降低，限制了链段向晶核的扩散和排列，聚合物的结晶速度慢。下列经验公式可以用于描述重均分子量 M_w 与球晶生长速度 G 之间的关系

$$G = KM_w^{-1/2} \qquad (1.2\text{-}11)$$

式中，K 为常数，不同的聚合物有不同的 K 值。

3）外力、溶剂、杂质对结晶速度的影响 一般结晶性聚合物在熔点附近是很难发生结晶的，但是如果将熔体置于压力下，就会引起结晶。例如，聚乙烯熔点为 137℃，但在压力达到 150 MPa 的高压下，160℃也能结晶。而且，高压下形成的结晶聚合物密度比普通条件下形成的结晶体密度高。例如，聚乙烯在 227℃、480 MPa 条件下结晶，所得晶体的密度为 0.994 g/mL，而普通的低密度聚乙烯（LDPE）和高密度聚乙烯（HDPE）晶体密度分别为 0.925～0.935 g/mL 和 0.94～0.965 g/mL。这种高温、高压下得到的晶体为伸直链晶体。其他聚合物如尼龙、PET 熔体在高压下结晶也能得到伸直链晶体。

应力可以加速聚合物的结晶。例如，天然橡胶在室温下结晶速度非常慢，0℃下结晶也需数百小时，但如果将它拉伸，则立即可以产生结晶。涤纶在温度低于 90～95℃时，实际上不能结晶，但在 80～100℃对其进行牵伸，结晶速度比未牵伸时提高 3～4 倍左右。

一些结晶速度很慢的结晶性聚合物，如对苯二甲酸乙二醇酯等，只要过冷程度稍大，即可形成非晶态。如果将这类透明非晶薄膜浸入适当的有机溶剂中，薄膜会因结晶而变得不透明。这是由于某些与聚合物有适当相溶性的小分子液体渗入到松散堆砌的聚合物内部，使聚合物溶胀，相当于在高分子链之间加入了一些"润滑剂"，从而使高分子链获得了在结晶过程中必须具有的分子运动能力，促使聚合物发生结晶。这一过程被称为溶剂诱导结晶。

杂质的存在对聚合物的结晶过程有很大的影响。有些杂质能阻碍结晶的进行，有些杂质则能促进结晶。能促进结晶的杂质在结晶过程中起到晶核的作用，被称作"成核剂"。加入成核剂可使聚合物的结晶速度大大加快，并使球晶变小。如聚烯烃可用脂肪酸碱金属盐作为成核剂。聚合物聚醚醚酮（PEEK）与碳纤维组成的复合材料其结晶度大于纯的 PEEK，是由于碳纤维表面具有诱导和促进 PEEK 树脂基体结晶的作用。

杂质或添加剂是否能成为成核剂，这与它们在溶剂中的溶解性关系极大。可溶性的添加剂可看作是一种稀释剂，反

而会迟缓结晶的进程；而不溶性的添加剂，有的对结晶速度无影响，有的却能增加结晶速度，这要看添加剂是否完全是惰性的或是否能被聚合物熔体所润湿。

5.3 熔点及影响因素

5.3.1 结晶聚合物的熔限

低分子晶体由结晶结构转变为液体的熔化过程是一个相变过程，晶态聚合物的熔融也是一个相变过程，但晶态聚合物不象低分子晶体那样具有明确的熔点，而是从开始熔融到最后完全熔融一个温度范围。这个温度范围很宽，称为熔限。聚合物熔融过程中之所以存在熔限，是因为聚合物分子量很大，体系黏度高，当结晶时，随着温度降低，熔体的黏度仍在增加，分子链活动性逐渐降低，有些来不及作规整排列，使得有些晶体不完善，存在某些缺陷，较不完善的晶体将在较低的温度下熔融，而较完善的晶体则需要在较高的温度下才能熔融，故出现较宽的熔融温度范围。

非晶聚合物的使用温度上限是玻璃化温度 T_g，加工温度高于黏流温度 T_f，而结晶聚合物如 PE 等的使用温度上限是远高于 T_g 的熔点 T_m，加工温度既高于非晶态的 T_f，也高于晶态的 T_m。这说明熔点是结晶聚合物的最重要的物性指标之一。

5.3.2 影响熔点的因素

1）温度的影响　结晶在较低的温度进行时，聚合物的熔点较低且熔限较宽，随着结晶温度升高，相应的熔点升高，熔限变窄。因为在较低温度下结晶，晶体的生长速度较慢结晶度低，且分子链的运动能力较差，形成的晶体不完善，完善的程度差别也很大，自然这样的晶体在较低的温度下就可以熔融了，同时熔融温度范围也必然较宽；在较高温度下结晶时，分子链段活动能力强，可以很快排列有序规整，形成的晶体比较完善，完善的程度差别也较小，因此就表现为熔点较高且熔限较窄。

2）高分子链化学结构的影响　结晶聚合物在熔融温度时，处于由晶态向非晶态转变的相变平衡状态。这时 Gibbs 自由能变化 $\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m = 0$，因而 $T_m = \Delta H_m/\Delta S_m$，$\Delta H_m$ 和 ΔS_m 分别为结晶熔化时热焓和熵的变化。此式表明，凡是能增大晶体熔化热焓变化（即能使结晶熔化以后体系的能量有较大的增加）和减少熵变（即能使结晶熔化之后高分子仍有较规整的排列）的因素都可以提高熔点，反之则使熔点降低。由此可知，结晶聚合物的熔点与其结构密切相关：

① 分子的刚柔性　结晶聚合物熔化时，晶区的高分子链或链段由平行规整排列的结晶态变成无规排列的非晶态，构象数增多，熵增大，$\Delta S_m > 0$，熵变 ΔS_m 越大，T_m 越低。刚性高分子处于非晶态时仍较僵硬伸直，所以其结晶熔化后，构象熵变化较小，熔点较高。

随着高分子主链中刚性苯环数目的增加，T_m 值升高。其中 PET－聚间苯二甲酸醇酯和 Kevlar－Nomex 这两对聚合物其后者熔点较低，是由于它们的分子主链连接在苯环间位上，当苯环旋转时具有较多的构象，使 ΔS_m 值较大。因此涤纶树脂原料对苯二甲酸中的间位异构体必须尽量除去，以提高产物的熔点和强度。等规 PP 的熔点相对于它的 T_g 而言特别高的原因是由于在无规的熔体中高分子链已经像在结晶晶格中一样地呈现螺旋状结构，ΔS_m 值很小。

② 分子间力　极性聚合物分子间力较强，ΔH_m 值较高，T_m 值也较高。在分子间作用力最强的是氢键。随着聚合物中氢键的强度和密度的增加，T_m 值升高。例如聚酰胺和聚氨酯的分子链上分别具有能生成分子间氢键的极性基团，其 T_m 值就明显高于 PE 的极性。

③ 共聚　如果两种均聚物的化学结构和结晶结构相似，如尼龙 6 和尼龙 66，则他们的共聚物的熔点介于两种均聚物之间。如果结构不相似，则熔点可能下降很多，有点像某些金属的易熔合金一样。例如甲醛加入二氧五环进行共聚时，随二氧五环的加入产物的 Tm 值迅速下降，因此共聚作用对降低聚合物的熔点特别有效。

3）溶剂和增塑剂　它们能增加链段的运动能力，并且由于与高分子的相互作用可以拆散晶格，使熔点降低。溶剂的融解能力越强则这种作用越大。在这一点上溶剂对聚合物熔点所起的作用与共聚单体和高分子链的链端等相似，都可以看作使促进结晶聚合物熔化的“杂质”。

4）外力　外力对结晶聚合物的熔点有显著的影响。一般的结晶聚合物在足够大的拉伸力作用下，晶区和非晶区都发生取向，结晶度得到提高，晶体结构的规整性得到改善，因而熔点得到提高。

对于熔点接近或低于常温的聚合物，例如天然橡胶，通常在室温下不能结晶，但是在拉伸力的作用下，由于其链段和高分子链沿拉伸方向较规整地排列，使结晶时的熵变减小，熔点升高，因而可在常温下结晶。生成的微小晶粒分布在聚合物中起了交联点的作用，使聚合物的拉伸强度提高，外力一经撤去结晶立刻消失，回复到原来的非晶状态。

5.4 结晶对制品性能的影响

5.4.1 结晶度及测定方法

聚合物结晶对制品性能的影响也表现在聚合物结晶度对性能的影响，所以这里先引入结晶度的概念。

根据两相结构模型理论，结晶聚合物中同时含有晶区和非晶区两个部分，对结晶聚合物的 X 射线衍射也证实了在结晶聚合物中确实存在晶区和非晶区。为了对这种状态作定量描述，提出了结晶度的概念，它可以作为对结晶部分含量的量度。所谓结晶度就是结晶的程度，即结晶部分的质量或体积占全体质量或体积的百分数。

$$\text{质量结晶度}\ f_c^w = \frac{W_c}{(W_c + W_a)} \qquad (1.2\text{-}12)$$

$$\text{体积结晶度}\ f_c = \frac{V_c}{(V_c + V_a)} \qquad (1.2\text{-}13)$$

式中，W 表示质量；V 表示体积；下标 c 表示结晶，a 表示非晶。

结晶度的概念虽然沿用很久，但是由于聚合物的晶区与非晶区的界限不明确：在一个样品中，实际上同时存在着不同程度的有序状态，这自然要给准确确定结晶部分的含量带来困难。尽管结晶度的概念缺乏明确的物理意义，为了描述高分子聚集态结构或加工过程中结构变化的情况，为了比较各种结构对聚合物物理性质的影响，结晶度的概念还是不可少的。

可以用来测量结晶度的方法不少，其中最常用的和最简单的方法是比容法（或称密度法）。这种方法的依据是：分子在结晶中作紧密有序堆砌，使晶区的密度 ρ_c 高于非晶区的密度 ρ_a，或晶区的比容 V_a 小于非晶区的比容 V_c。依据两相结构模型并假定比容有加和性，即结晶聚合物试样的比容等于晶区的比容和非晶区的比容的线性加和。即

$$V = f_c^w V_a + (1 - f_c^w)\ V_c \qquad (1.2\text{-}14)$$

则有

$$f_c^w = \frac{(V - V_c)}{(V_a - V_c)} \qquad (1.2\text{-}15)$$

式中，V 和 f 分别是聚合物试样的比容和结晶度。它们可以用密度梯度管来测量。所谓密度梯度管是指管中的液体密度随液柱高度增加，呈现一个由大变小的线性分布。密度梯度管内装有两种相对密度不同的互溶液体，管中液柱密度梯度的形成是基于浓度差异引起的扩散作用以及相对密度不同引

起的沉降作用，当这两种作用达到平衡时，就能形成稳定的自上而下的密度梯度。测量前，先用已知相对密度的一组玻璃小球放入密度梯度管内，求得相对密度－液柱高度的标定曲线。当试样放入梯度管内达到平衡位置时所对应的混合液的相对密度就是样品的相对密度。

当然还有很多其他测定结晶度的方法，如X射线法、红外光谱法、量热法等。由于各种测定结晶度的方法涉及不同的有序状态，或者说各种方法对晶区和非晶区的理解不同，所以不同测定方法得到的结晶度数据是不同的，在指出某种聚合物的结晶度时，通常必须具体说明其测量方法。

5.4.2 结晶对聚合物性能的影响

结晶作用对聚合物物理及力学性能影响都十分显著（见表1.2-2），尤其在 T_g 和熔点 T_m 之间。结晶对性能的影响的程度主要取决于以下几个因素：结晶度、晶粒大小和晶体的结构。

1）力学性能　通常随着结晶度的增加，聚合物的屈服应力、强度、模量和硬度等均提高；而断裂伸长和冲击韧性则降低，显然结晶使聚合物变硬变脆了。这是因为结晶度增加，分子链排列紧密有序，孔隙率低，分子间相互作用力增加，链段运动变得困难的缘故。

表1.2-2 聚乙烯的性能与结晶度的关系

结晶度 /%	密度 /$kg \cdot m^{-3}$	软化点/K	断裂伸长 /%	冲击强度 /$J \cdot m^{-1}$	拉伸强度 /$10^5\ N \cdot m^{-2}$
65	0.92	373	500	854	137
75	0.94	383	300	427	157
85	0.96	393	100	214	245
95	0.97	403	20	160	392

同样，当材料受到冲击时，分子链段没有活动余地，冲击强度降低。结晶作用提高了软化温度，使得结晶聚合物在玻璃化温度以上仍能保持适当的力学性能。另外在玻璃化温度以上，微晶体可以起到物理交联的作用，使链的滑移减小，因而结晶度增加可以使蠕变和应力松弛降低。

球晶的结构对强度的影响超过了结晶度所产生的影响。大的球晶通常使聚合物的断裂伸长和韧性下降，这是因为大的球晶内部的孔隙和结晶界面的缺陷较多，这些最薄弱的环节受力后很容易发生破坏。前面已经提过，球晶是聚合物熔体结晶的主要方式，它的大小通常采用冷却速率来控制。缓慢冷却和退火能生产大的球晶，而由熔体快速冷却或淬火可以得到小的球晶。尤其是使用一些异相成核，促进结晶过程和加快结晶速度，可以生成多而小的球晶。对不同的聚合物，球晶的大小和多少对性能的影响的趋势都不同。所以，能影响结晶速、结晶度的一些因素都会间接影响到聚合物的力学性能。

从晶体的结构上来说，由伸直链组成的纤维状晶体，其拉伸性能比折叠链晶体好得多。根据这一道理，可以在加工冷却过程中改变工艺条件形成伸直链晶体，满足制品拉伸性能的要求。

2）密度和光学性质　晶区中的分子链排列规整，其密度大于非晶区，因而随着结晶度的增加，聚合物的密度增大。物质的折射率与密度有关，因此聚合物中的晶区与非晶区的折射率是不同的。光线通过结晶聚合物时，在晶区界面上要发生折射和反射，而不能直接通过，所以结晶区域越大，即结晶度越高的聚合物，其透明性就越差。结晶度越小，透明性越好，那些完全非晶的聚合物，通常都是透明的，如聚苯乙烯等。

但是，如果一种聚合物的晶相密度与非晶相密度相近，光线在晶区界面上几乎不发生反射和折射。或者当晶区的尺寸小到比可见光的波长还小，此时入射光也不发生反射和折射，这样的聚合物即使有结晶，对透明性也不会有太大影响。对于许多结晶聚合物，为了提高其透明性，可以设法减小其晶区尺寸。例如等规聚丙烯，在加工时加入成核剂，可得到含小球晶的制品，其透明性和其他性能有所提高。

3）热性能　对作为塑料使用的聚合物而言，在不结晶或结晶度低时，最高使用温度是玻璃化温度。结晶聚合物的熔点远远高于非晶聚合物的玻璃化温度。结晶度提高会提高聚合物的熔点，所以结晶聚合物在 T_g 以上都不至于软化，可通过结晶提高使用温度。

编写：刘正英（四川大学）
杨鸣波（四川大学）

第3章 聚合物改性

1 概述

高分子聚合物作为20世纪发展起来的新材料，因其综合性能优越、成形工艺相对简便以及应用领域极其广泛，因而获得了较为快速的发展。

然而，高分子材料又有诸多需要克服的缺点。以塑料为例，有许多塑料品种性脆而不耐冲击，有些耐热性差而不能在高温下使用。还有一些新开发的耐高温聚合物又因为加工流动性差而难以成形。再以橡胶为例，提高强度、改善耐老化性能、改善耐油性等都是人们关注的问题，诸如此类的问题都要求对聚合物进行改性。用以强化或展现聚合物某些或某一特定性能为目标的工艺方法，通称为聚合物改性（polymer modification)。可以说，聚合物科学与工程这门学科就是在不断对聚合物进行改性中发展起来的。聚合物改性使聚合物材料的性能大幅度提高，或者被赋予新的功能，进一步拓宽了高分子聚合物的应用领域，大大提高了聚合物的工业应用价值。

聚合物的改性方法多种多样，总体上可划分为共混改性、填充改性及纤维增强复合改性、化学改性、表面改性及其他方法改性。

聚合物改性的目标如下。

1）功能性　使某一聚合物具有特定的功能性，而成为功能高分子材料，如磁性高分子、导电高分子、含能高分子、医用高分子、高分子分离膜等。

2）高性能　使聚合物的力学性能，如拉伸强度、弹性模量、抗蠕变、硬度和韧性等，获得全面或大部分提高。

3）耐久性　使聚合物的某些性能，如耐热性、耐寒性、耐油性、耐药溶剂性、耐应力开裂性、耐气候性等，得到持久的提高或改善，而成为特种高分子材料。

4）加工性　许多高性能聚合物，因其熔融温度高，熔体流动性差，难以成形加工，采用改性技术，可成功地解决这一难题。

5）经济性　在不影响使用性能的前题下，采用较低廉的有机材料或无机材料，与聚合物共混或填充改性，可降低材料成本，增强产品竞争能力；另外采用共混或填充改性手段，还可提高某些一般聚合物的工程特性，如采用聚烯烃与PA、ABS、PC等共混，或玻璃纤维填充PA、PP、PC等就是典型的范例。

2 共混改性

聚合物的共混改性的产生与发展，与冶金工业的发展颇有相似之处。尽管已经合成的聚合物达到了数千种之多，但能够有工业应用价值的只有几百种，而能够大规模工业生产的以及广泛应用的只有几十种。因此，人们发现在聚合物领域也应该借鉴冶金领域的发展合金的概念，除了继续研制开发新型聚合物外，还应该开发聚合物共混物。例如，橡胶与塑料通过动态反应共混可生产热塑性弹性体；通用塑料经共混改性可成为优异的工程塑料；高分子与含特种官能团材料进行反应共混或复合可生产出具有导电、缓释、导热、光导、信息显示等特殊性能的功能材料。

聚合物共混的本意是指两种或两种以上聚合物经混合制成宏观均匀的材料的过程。在聚合物共混发展的过程中，其内容又被不断拓宽。广义的共混包括物理共混、化学共混和物理化学共混。其中，物理共混就是通常意义上的混合，也可以说就是聚合物共混的本意。化学共混如聚合物互穿网络(IPN)，则应属于化学改性研究的范畴。物理/化学共混则是在物理共混的过程中会发生某些化学反应，一般也在共混改性领域中加以研究。很明显，共混改性是聚合物改性最为简便的方法，工艺过程简单，容易实施与操作，可供配对共混的聚合物有多种多样，为共混改性的科学研究和工业应用提供了广阔的空间。

如果将聚合物共混的含义限定在物理共混的范畴之内，则可对聚合物共混作出如下定义：聚合物共混，是指两种或两种以上均聚物或共聚物经混合制成宏观均匀物质的过程。共混的产物称为聚合物共混物（polymer blends)。

高分子合金也是聚合物共混改性中常用的一个术语，有人认为高分子合金的概念等同于聚合物共混物的定义，尤其是在工程界比较常见，但也有人认为高分子合金的概念不等同于聚合物共混物。在科学研究领域中，高分子合金是指含有多种组分的聚合物均相体系，包括聚合物共混物和嵌段、接枝共聚物。按照这种概念，那些相容性不好、形态结构呈亚微观非均相或宏观相分离的聚合物就不属于高分子合金之列。

2.1 改性方法

聚合物共混改性的方法，按照共混时物料的状态，主要分为熔融共混、溶液共混、乳液共混等。

2.1.1 熔融共混法

熔融共混是将聚合物组分加热到熔融状态后进行共混，是应用极为广泛的一种共混方法，是一种机械共混的方法。通常所说的机械共混，主要就是指熔融共混。熔融是最具工业价值的共混方法，工业应用的绝大多数混合物共聚物都是用熔融共混（机械共混）的方法制备的。

2.1.2 溶液共混法

与熔融共混不同，溶液共混主要应用于基础研究领域。溶液共混是将聚合物组分溶于溶剂后，进行共混。该方法具有简便易行、用料量少等特点，特别适合于在实验室中进行的某些基础研究工作。在实验室研究中，通常是将经溶液共混的物料浇铸成薄膜，固定其形态和性能。需要指出的是，经溶液共混制备的样品，其形态和性能与熔融共混的样品是有较大差异的。另外，溶液共混法也可以用于工业上一些溶液型涂料或胶黏剂的制备。

2.1.3 乳液共混法

乳液共混是将两种或两种以上的聚合物乳液进行共混的方法。在橡胶的共混改性中，可以采用两种胶乳进行共混。如果共混产品以乳液的形式应用（如用作乳液型涂料或胶黏剂)，亦可考虑采用乳液共混的方法。

聚合物共混物的形态结构受组分之间热力学相容性、实施共混的方法和工艺条件等多方面因素影响。所以这里需要先了解一些与相容性有关的基本概念。相容性（与miscibility相对应）代表热力学相互溶解。与相容性概念相关的还有两个重要术语，分别为互溶性（solubility）和溶混性（miscibility)。互溶性，也可称为溶解性。具有互溶性的共混物，是指达到了分子程度的混合的共混物。在聚合物共混物中，分子程度的混合是难以实现的。因而，互溶性这一概念在聚合物共混物研究领域并未得到普遍的接受。具有溶混性的共混物，是指可形成均相体系的共混物。其判据为共混物具有单一的 T_g。溶混性这一概念，在共混改性研究中，特别是均

相共混体系的研究中，是一个被普遍接受的概念。可以看出，溶混性的概念相当于前述相容性概念中的完全相容。

2.2 组分相容性

聚合物之间的相容性是选择适宜共混方法的重要依据，也是决定共混物形态结构和性能的关键因素。了解聚合物之间的相容性是研究聚合物共混物的基础。

2.2.1 完全相容、部分相容与不相容

相容性（compatibility），是指共混物各组分彼此相互容纳，形成宏观均匀材料的能力。大量的实际研究结果表明，不同聚合物对之间相互容纳的能力，是有着很悬殊的差别的。某些聚合物对之间，可以具有极好的相容性；而另一些聚合物对之间则只有有限的相容性；还有一些聚合物对之间几乎没有相容性。例如，聚苯乙烯与聚 2，6-二丙基-1，4-亚苯基醚在室温下可以任意比例共混，而聚苯乙烯与聚异丁烯却是不相容体系。由此，可按相容的程度划分为完全相容、部分相容和不相容。相应的聚合物对，可分别称为完全相容体系、部分相容体系和不相容体系。

2.2.2 聚合物共混相容性理论

聚合物共混物之间的相容性直接关系到共混体系的加工性能、形态结构和使用性能。因此自从聚合物共混物问世以来，相容性问题一直是聚合物共混研究领域的一个重要组成部分。目前已经发展了很多关于聚合物共混相容性的理论，如 Flory－Huggins 理论、气体晶格模型理论、强相互作用模型理论、混合热理论等，但上述理论都还存在着各自的不足之处，有待于进一步发展和完善。

根据热力学理论，两种聚合物共混时，体系相容的必要条件是混合自由能小于零，充分条件则是其二阶导数大于零。即

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \tag{1.3-1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right)_{T,p} > 0 \tag{1.3-2}$$

式中，ΔG_m 为混合自由能；ΔH_m 为混合热；T 为温度；ΔS_m 为混合熵；p 为压力；ϕ_i 为体系组成。如果体系只满足式（1.3-1）而不满足式（1.3-2），体系为部分相容；如果式（1.3-1）、式（1.3-2）均不满足，则为非相容体系。

聚合物共混体系的自由能 ΔG_m 随组成 ϕ_i 的变化曲线如图 1.3-1 所示，共混体系的相容性与组成存在三种情况，即 A 曲线表示两组分不相容，B 曲线表示两组分完全相容；C 曲线表示体系为部分相容，最低点为相分离所形成的两相组成。曲线 C 的情况对于聚合物共混物是最普通的，也是最复杂的，而且直接关系到聚合物共混物的性能。对于部分相容的聚合物共混体系，ΔG_m-ϕ_i 曲线存在复杂的关系。一般有如下几种类型：①存在最高临界相容温度。超过此温度，体系完全相容，为热力学稳定的均相体系：低于此温度，为部分相容，在一定的组成范围内产生相分离。②存在最低临界相容温度。低于此温度，体系完全相容，高于此温度为部分相容。③同时存在最高临界相容温度和最低临界相容温度。④表现出多重临界相容温度行为。

2.2.3 聚合物之间相容性的判据

表征聚合物共混物相容性的方法可以分为形态学、固体物理和热力学三种。形态学研究主要基于共混物的相态结构评价相容性的优劣，研究手段主要有显微镜（光学显微镜、相差显微镜、电子显微镜）、散射法（光散射、中子散射、X 射线散射和激光散射）。固体物性表征主要通过聚合物的性能（如玻璃化转变温度）研究共混体系的相容性，主要包括热分析法（DSC）、膨胀计法、动态力学分析法（DMA）等。热力学表征主要采用一些特定的方法来测定共混体系的

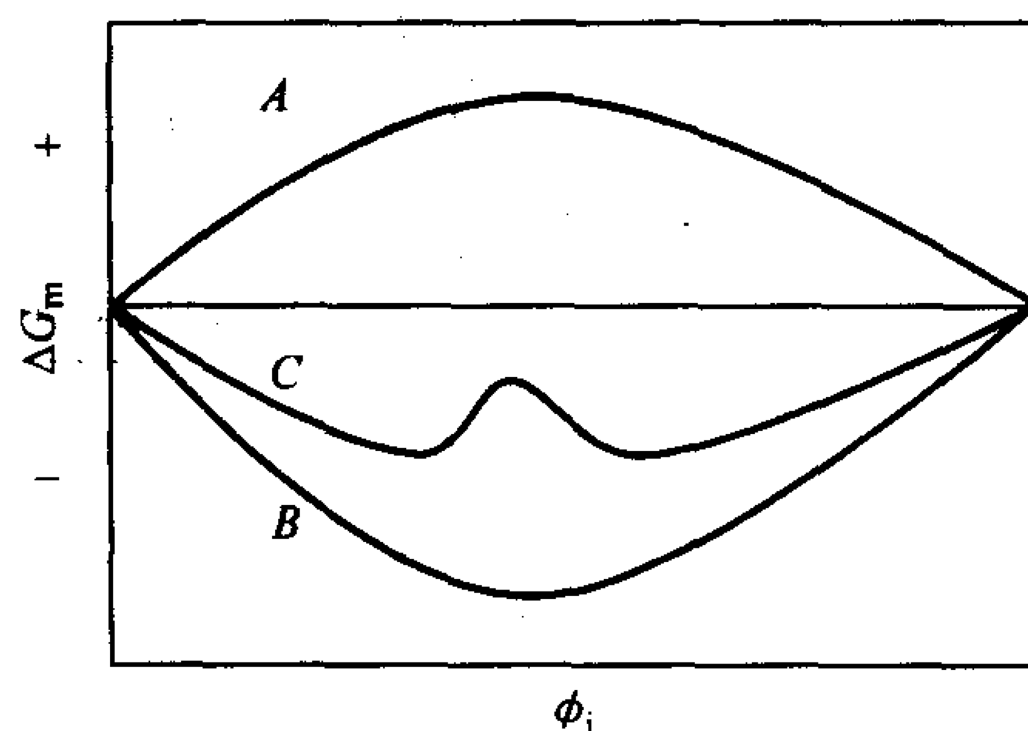


图 1.3-1 聚合物共混物体系的 ΔG_m-ϕ_i 曲线

热力学参数，如混合热 ΔH_m、混合熵 ΔS_m、溶解度参数 δ 及相互作用参数 χ_{12} 等来表征体系的相容性，常用的方法有熔点降低法、吸附探针法和反气相色谱法等。

目前多采用玻璃化温度、溶解度参数和相互作用参数来评价聚合物共混物的相容性。

1）玻璃化温度测定　通过测定聚合物共混物的玻璃化温度来判断体系的相容性是一种简单可靠的方法。如果两种聚合物共混后，形成的共混物具有单一的 T_g，则可认为该聚合物对是完全相容的，如图 1.3-2a。部分相容的聚合物，其共混物为两相体系。聚合物对部分相容的判据，是两种聚合物的共混物具有两个 T_g，且两个 T_g 峰较每一种聚合物自身的 T_g 峰更为接近。如图 1.3-2b。如前所述，在聚合物共混体系中，最具应用价值的体系是两相体系。由于部分相容的聚合物，其共混物为两相体系，相应地，研究者对于部分相容体系也给予了更多的关注，成为研究的重点。不相容聚合物的共混物也有两个 T_g 峰，并且两个 T_g 峰的位置与每一种聚合物自身的 T_g 峰基本相同。如图 1.3-2c。

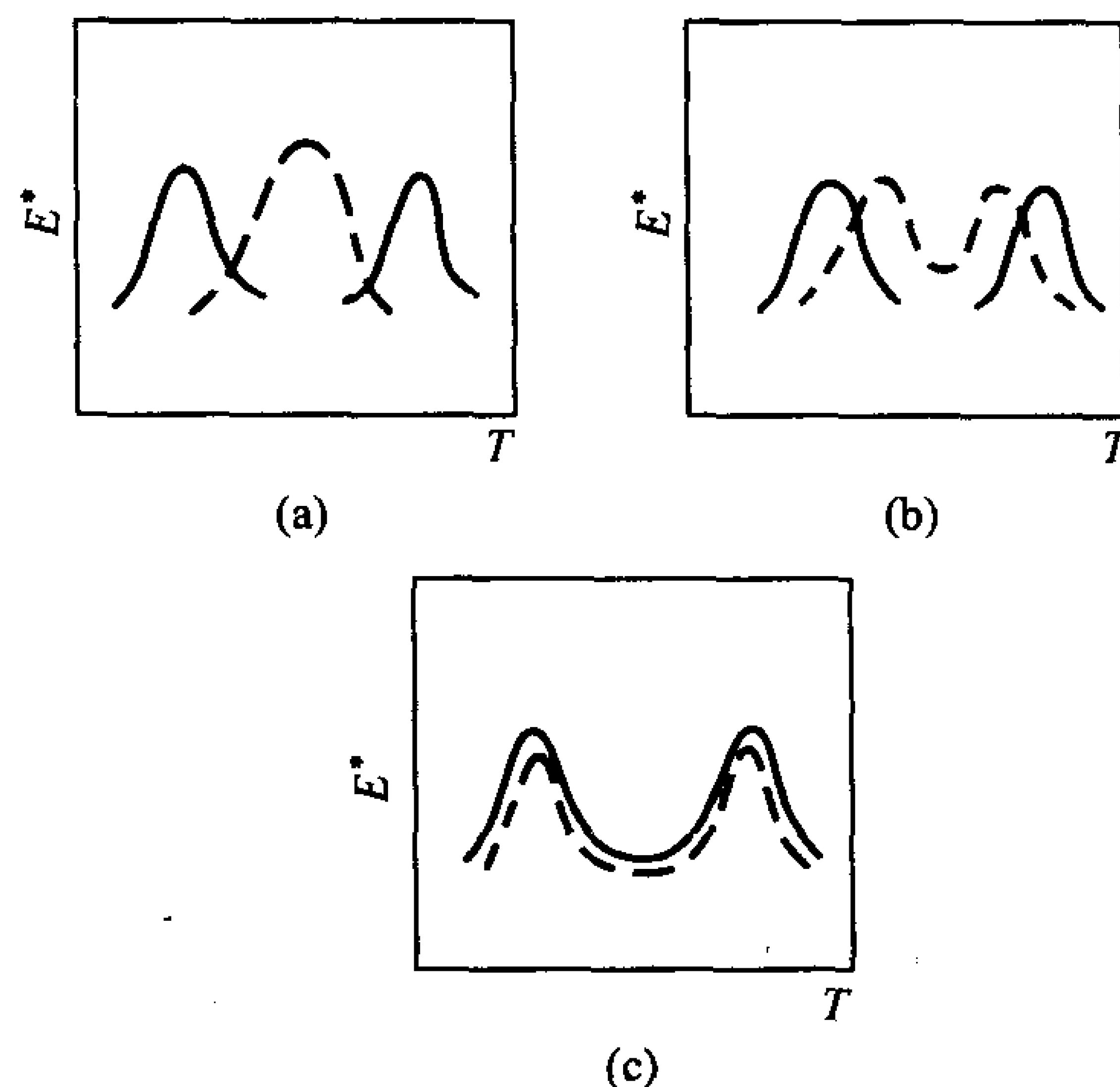


图 1.3-2 以 T_g 表征共混物相容性的示意图
（实线表示单一聚合物，虚线表示共混物）

2）溶解度参数　用于判断有机化合物之间相互溶解程度的一种量度，称之为溶解度参数。斯莫尔（Small）提出，可根据聚合物的结构单元来估计其溶解度参数 δ，即根据大分子重复链节上各化学基团对链节吸引所作贡献的总和而得，即

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M} \tag{1.3-3}$$

式中，ρ 为聚合物在指定温度下的密度，kg/m³；M 为聚合物分子中重复链节的分子质量，kg；$\sum F_i$ 为聚合物重复链

节中各化学基团的摩尔吸引常数的总和。

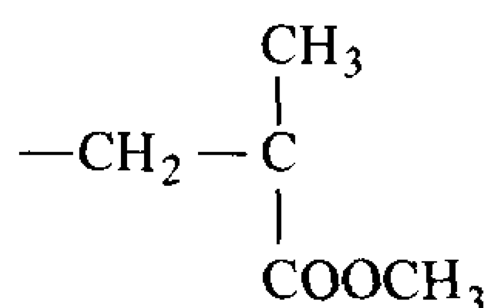
表 1.3-1 中列举了一些化学基团的摩尔吸引常数。

表 1.3-1　一些化学基团的摩尔吸引常数 F_i（25℃）

$2.04 \times 10^3\ J^{1/2} \cdot m^{3/2}$

基团	F_i		
	(1)	(2)	(3)
$—CH_3$	214	148	205
$—CH_2—$	133	131	137
$—CH_2<$	28	86	68
$—\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}—$	-93	86	68
$CH_2=$	190	127	—
$—CH=$	111	122	(109)
$CH\equiv C—$	285	—	—
苯基 $\phi—$	735	683	741
$—\phi—$	658	705	673
五元环	105～115	21	—
六元环	95～105	-23	—
共轭体系	20～30	23	—
—NH—	—	180	—
—N—	—	61	—
—CO—	275	263	335
—COO—	310	327	250
$—C\equiv N$	410	355	480
氨基甲酸酯	—	—	725
—COOH	—	—	319
酰胺	—	—	600

例如，聚甲基丙烯酸甲酯



M（链节相对分子质量）＝100

$\rho = 1.18$

$2—CH_3$=428

$—CH_2—$=133

—COO—=310

$—\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}—$=-93

$$\sum F_i = 778$$

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M} = \frac{1.18 \times 778}{100} = 9.2$$（溶解度参数的单位一律换算为法定计量单位，即 $2.04 \times 10^3\ J^{1/2} \cdot m^{3/2}$，以后不再注明）

同表 1.3-2 中列举的实测值进行比较，聚甲基丙烯酸甲酯较吻合。用估算法求得的溶解度参数，误差一般不会超过 10%。

表 1.3-2　一些聚合物的溶解度参数 δ

聚合物	δ
聚四氟乙烯	6.2
聚三氟氯乙烯	7.2
乙丙橡胶	7.9
聚异丁烯	7.9
聚乙烯	7.9
聚丙烯	7.9
聚异戊二烯（天然橡胶）	8.1
聚甲基丙烯酸甲酯	9.28～9.5
聚苯乙烯	9.0～9.4
聚氯乙烯	9.5～9.7
聚对苯二甲酸乙二醇酯	10.7
环氧树脂	10.9
均聚甲醛	11.1
尼龙 66	13.6
聚乙烯醇	23.4
聚丙烯腈	15.4

3）相互作用参数（X_{12}）聚合物二元体系临界相互作用参数可表示为

$$(X_{12})_{cr} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{1}{\sqrt{m_2}}\right)^2 \qquad (1.3\text{-}4)$$

式中，角标 cr 表示临界状态；m_1、m_2 为组分 1 及组分 2 的聚合度。

两种聚合物相容的必要条件，应是相互作用参数 X_{12} 小于或等于其临界值 $(X_{12})_{cr}$。由上可知，聚合物相对分子质量越大，则 $(X_{12})_{cr}$ 越小，越不容易相容。当聚合物与聚合物相混合时，m_1、m_2 均在正常范围，$(X_{12})_{cr}$ 约为 0.01 左右，这是很小的数值。两种聚合物之间的相互作用参数值，通常均大于此值（0.01），所以真正在热力学上相容的聚合物并不多。

大多数聚合物间在热力学上是不相容或只有部分相容。表 1.3-3 为临界相互作用参数和溶解度参数差的临界值与聚合物聚合度的关系。

表 1.3-3　$(X_{12})_{cr}$ 和 $|\delta-\delta|_{cr}$ 与聚合物聚合度的关系

$m_1 = m_2$	$(X_{12})_{cr}$	$\vert\delta-\delta\vert_{cr}$
50	0.040	0.49
100	0.020	0.35
200	0.010	0.25
300	0.006 7	0.20
500	0.004 0	0.15
1 000	0.002 0	0.11
2 000	0.001 0	0.077
3 000	0.000 67	0.063
5 000	0.000 40	0.049

由表可知，相对分子质量越大，则开始发生相分离的临界值 $(X_{12})_{cr}$ 和溶解度参数差的临界值 $|\delta-\delta|_{cr}$ 就越小。不过，对于制备性能优异的高分子混合物，并不希望聚合物之间完全相容，而是要求有一定的相容性。

表 1.3-4 和表 1.3-5 分别列出某些相容和部分相容的聚合物对。

表 1.3-4　室温下可以任意比例相容的聚合物对

聚合物 A	聚合物 B
硝基纤维素	聚醋酸乙烯酯
硝基纤维素	聚甲基丙烯酸甲酯
硝基纤维素	聚丙烯酸甲酯
聚醋酸乙烯酯	聚硝酸乙烯酯
聚苯乙烯	聚 2，6-二甲基-1，4 亚苯基醚
聚苯乙烯	聚 2，6-二乙基-1，4 亚苯基醚
聚苯乙烯	聚 2-甲基 6-乙基-1，4 亚苯基醚
聚苯乙烯	聚 2，6-二丙基-1，4 亚苯基醚
聚丙烯酸异丙酯	聚甲基丙烯酸异丙酯
聚 2-甲基苯乙烯	聚 2，6-二甲基-1，4 亚苯基醚

表 1.3-5　一些聚合物对的相容情况

聚合物 A	聚合物 B	相容情况
聚氯乙烯	丁二烯-丙烯腈共聚物	部分相容
聚氯乙烯	乙烯醋酸乙烯共聚物	高温时相容，有最高临界相容温度
聚苯乙烯	聚甲基乙烯基醚	部分相容，有最高和最低临界相容温度
聚丙烯酸	聚氧化乙烯	部分相容
聚甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯丙烯腈共聚物	部分相容
聚氧化乙烯	聚氧化丙烯	相对分子质量很低时可相容
聚异丁烯	丁苯橡胶	部分相容
聚环氧氯丙烷	苯乙烯丙烯腈共聚物	部分相容
丁腈橡胶	氯乙烯醋酸乙烯共聚物	部分相容
丁腈橡胶	苯乙烯丙烯腈共聚物	部分相容
聚苯乙烯	丁苯橡胶	部分相容
聚异戊二烯	丁苯橡胶	部分相容
丁苯橡胶	氯乙烯醋酸乙烯共聚物	部分相容

2.2.4　改善共混物组份相容性的途径

从以上叙述中可以看出，“部分相容”是一个很宽泛的概念，它在两相体系的范畴之内，涵盖了不同程度的相容性。对部分相容体系（两相体系），相容性的优劣具体体现在界面结合的牢固程度、实施共混的难易以及共混组分的分散度和均一性等诸多方面。

对于两相体系，人们总是希望其共混物组分之间具有尽可能好的相容性。良好的相容性是聚合物共混物获得良好性能的一个重要前提。然而，在实际应用中，许多聚合物对的相容性却并不理想，难以达到通过共混来对聚合物进行改性所需的相容性。于是，就需要采取一些措施来改善聚合物对之间的相容性。这就是相容化（compatibilisation）。

影响聚合物共混物相容性的主要因素包括分子间作用力、相对分子质量、温度和界面性质。由于共混体系的相容性的重要性，改善相容性也就受到越来越多的重视。可以采用如下方法改善聚合物共混物的相容性。

1）增加基团之间的相互作用　在聚合物共混体系中引入特定的相互作用基团，使不同的聚合物分子之间发生强烈的相互作用，如氢键、偶极－偶极、Π－氢键、离子－粒子、离子－偶极等。例如在热力学不相容的两相聚合物共混体系中，由组分聚合物分子中的官能团在相界面产生偶合反应，原位生成由组分聚合物链段组成的共聚物分子，从而大幅度降低相界面张力，减缓分散相之间的相互凝聚，可使共混物的相分离程度得到大大改善。

2）加入增容剂　增容剂的作用在于能够降低表面张力，使聚合物达到足够的分散程度，提高界面的黏结力，使不同相界面之间能更好地传递张力，从而改善聚合物共混体系的相容性，提高力学性能。增容剂一般选用与共混体系含有相同链段的嵌段、接枝或无规共聚物，嵌段共聚物比接枝共聚物具有更好的效果。

3）形成交联聚合物　对于不相容的聚合物共混物，可以采取化学交联的方法改善其相容性，阻止体系发生相分离，减小相区尺寸，提高分散程度和混合均匀性，如形成互穿聚合物网络和交联聚合物。

2.3　共混物的形态

聚合物共混物的形态是聚合物共混物改性研究的一个重要内容。共混物形态的研究之所以非常重要，是因为共混物的形态与共混物的性能有密切关系，而共混物的形态又受到共混工艺条件和共混物组分配方的影响。于是，共混物的形态研究就成了研究共混工艺条件和共混物组分配方与共混物性能的关系的重要的中间环节。

2.3.1　三种基本类型

共混物的形态是多种多样的，但可分为三种基本类型：其一是均相体系；其二被称为“海－岛结构”，或称为单相连续结构。这是一种两相体系，构成聚合物共混物的两个相或多个相中只有一个连续相。此连续相可看作分散介质，称为基体，其他的相分散在连续相中，就好象海岛分散在大海中一样。单相连续的形态结构又因为分散相相畴的形状、大小以及连续相结合情况的不同而表现为多种形式。其三被称为“海－海结构”，或称为两相共连续结构，也是两相体系，但两相皆为连续相，相互贯穿。这种共连续结构包括层状结构和互锁结构。

在以上关于共混物形态的划分中，也可认为共混物的形态是首先划分为均相体系和两相体系，其中两相体系又进一步划分为“海－岛结构”与“海－海结构”。

在聚合物共混物的不同形态结构中，两相体系（特别是以熔融共混法制备的“海－岛结构”两相体系）比均相体系更具重要性。这首先是因为均相体系与两相体系在数量上的差异，研究结果表明，能够形成均相体系的聚合物对是很少的，而能够形成两相体系的聚合物对却要多得多。这样，两相体系的研究和应用就比均相体系有更多的选择余地。更重要的是，均相体系共混物的性能往往介于各组分单独存在时的性能之间。总体而言，两相体系的实际应用价值大大高于均相体系。因此，两相体系在研究与应用中就比均相体系受到了更多的关注与重视。下面的讨论也多是针对两相体系结构。

2.3.2　与形态有关的其他要素

聚合物共混物形态的另外几个相关要素是分散度和均一性。分散度与均一性这两个概念都是为表征“海－岛结构”两相体系而提出的。其中，分散度是指“海－岛结构”两相体系中分散相物料的破碎程度，可以用分散相颗粒的平均粒径和粒径分布来表征，均一性则是指分散相物料分散的均匀程度，亦即分散相浓度的起伏大小。均一性可借助于数理统计的方法进行定量表征。

2.3.3　共混物形态研究及制样方法

共混物形态的研究方法虽然很多，但基本上可分为两大类：其一是直接观测形态的方法，如电子显微镜法；其二是间接测定的方法，如动态力学性能测定法。比如四氧化锇染色法在电子显微镜观测共混物形态中的应用，是聚合物共混

物研究中的一个突破性的进展。迄今，电子显微镜法仍是共混物形态研究中最重要的方法。动态力学性能方法测定的共混物的 T_g，就是共混物为均相体系或两相体系的判据。

采用电子显微镜法观测共混物形态，其制样方法的选择无疑具有重要意义。首先是取样方法。取样可以在共混样品制备完成后进行，反映的是共混过程完成后样品的形态；也可以在共混过程中取样，以反映共混过程中共混体系的形态变化。

取样后，要对样品进行适当的处理，以便电镜观测。常用的制样方法有染色法、刻蚀法、低温折断法等。

1）染色法　染色法主要应用于透射电镜（TEM）。如四氧化锇（OsO_4）染色法，可适用于共混组分之一含双键的体系。该方法是用 OsO_4 处理样品，与样品中组分的双键发生反应，生成锇酸酯。这一反应一方面可使样品变硬，有利于制作用于透射电镜观测的超薄切片，同时对含双键组分进行染色，便于电镜观测。对于其组分不含双键的共混体系，可采用其他染色方法。

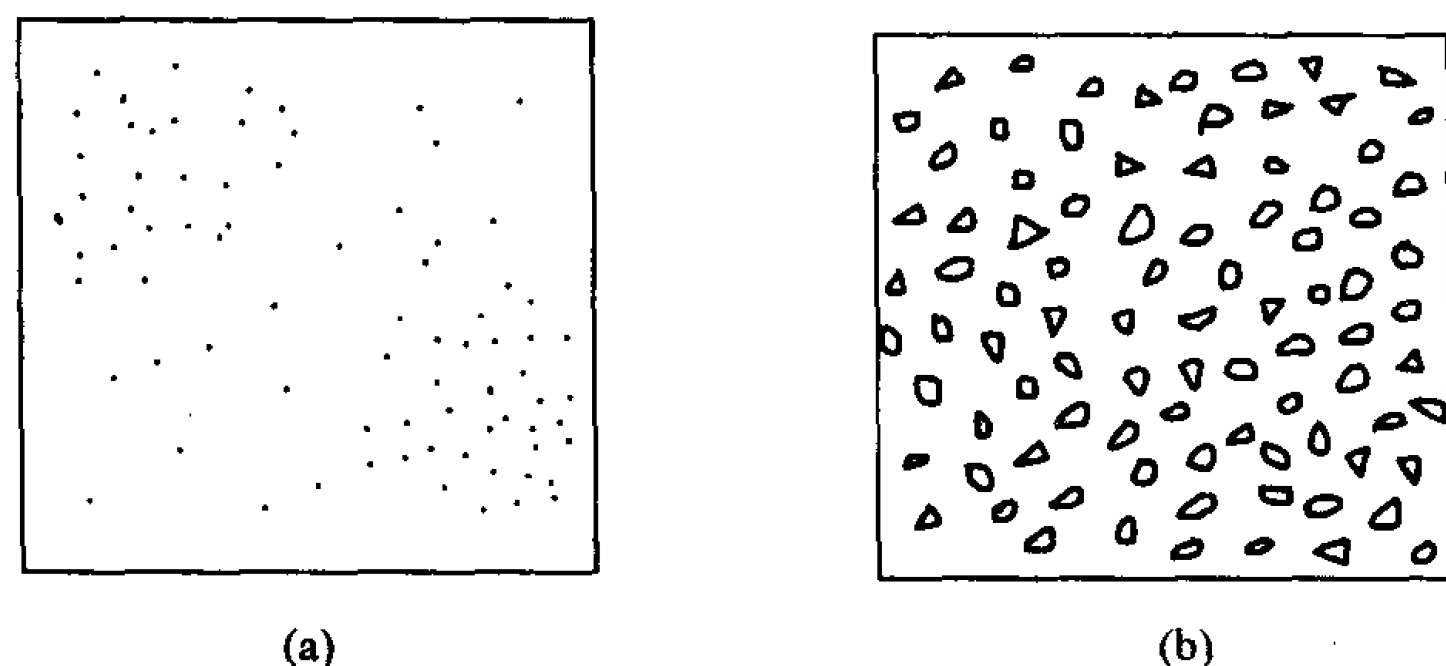
2）刻蚀法　刻蚀法是采用适当的刻蚀剂，将两相体系共混物中的一种组分侵蚀掉，在样品表面形成空洞。例如，对于 PS 与橡胶的共混体系，可采用铬酸作为刻蚀剂，将橡胶相刻蚀掉。刻蚀法可用于透射电镜观测，也可用于扫描电镜观测。用于扫描电镀观测时，可形成具有立体感的共混物结构形态图像。

3）低温折断法　低温折断法适用于具有“海－岛结构”的两相体系共混物。其方法是将共混样品冷冻，冷冻温度在塑料组分的脆化温度以下。以橡胶为分散相的橡－塑共混体系为例，在此温度范围内将样品折断，塑料连续相将会脆断，而在断面上留下橡胶小球（或橡胶小球脱落后留下的空穴）。低温折断制样法可用于扫描电镜观测。

2.3.4 分散相分散状况的表征

在采用显微镜对共混物形态进行观测和拍照之后，需要对共混物形态进行进一步的分析和表征。在这里，只讨论“海－岛结构”两相体系共混物形态的分析与表征。对于“海－岛结构”两相体系共混物，其形态的表征主要是在于分散相的分散状况。为表征分散相的分散状况，需引入两个术语：均一性与分散度。

“均一性”是指分散相浓度的起伏大小。“分散度”则是指分散相颗粒的破碎情况。对于均一性，可采用数理统计的方法进行定量计算；分散度则以分散相平均粒径来表征。图1.3-3所示为两种共混样品均一性与分散度的对比示意图，可直观地表现出均一性与分散度两个概念的区别。其中，图1.3-3a的分散相粒子的粒径较图1.3-3b中的粒子小，显示出图1.3-3a的分散度比图1.3-3b细一些。但是，从一定的观察尺度来看，图1.3-3a的均一性却不如图1.3-3b好。由此可见，分散度细的样品，均一性未必就好，反之亦然。除均一性与分散度之外，分散相粒子的粒径分布对共混物的性能也有重要影响，因而也是共混物形态表征的重要指标。



(a)　　(b)

图1.3-3　两种样品均一性与分散度的对比示意图

1）均一性的表征　在“海－岛结构”两相体系共混物中，分散相分散的均一性可用混合指数 I 来表征：共混物在宏观上是均匀的，在微观上却不可能是绝对均匀的。换言之，分散相浓度的“起伏”总是会存在的。从某种意义上讲，共混的过程就是分散相浓度的分布趋向于取得最可几分布的过程。由此，按照数理统计的方法，引入混合指数 I。

$$I=\frac{\sigma^2}{S^2} \tag{1.3-3}$$

式中，σ^2 为根据两相分布计算的方差；S^2 为样本方差。

将共混物的样本假想为由若干小粒子组成（粒子的大小与分散相颗粒的尺度相当），则可用如下方法计算 σ^2：

$$\sigma^2=q\ (1-q)\ /N \tag{1.3-4}$$

式中，q 为一个“粒子”在分散相中出现的概率，对于两相分布，$q=\phi_1$（ϕ_1 为分散相组分的体积分数）；N 为每个样本中的粒子总数。

样本方差 S_2 的计算方法如下：

$$S=\frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m}(c_i-c)^2 \tag{1.3-5}$$

式中，c_i 为样本中的分散相浓度；m 为取样次数（样本数）；c 为分散相平均浓度。

在实际计算样本方差 S^2 的操作中，可在共混物样品上随机选取不同部位拍摄若干幅照片，照片的幅数即为样本数（m）。样本中的分散相浓度（c_i）则可由样本的照片测得，可通过图像分析仪来完成。

混合指数 I 可以反映共混样品中分散相组分分散的均一性。若在共混过程中取样，还可分析混合指数 I 随混合时间的变化规律。从理论上讲，随着共混过程的进行和分散相浓度的分布趋向于取得最可几分布，S^2 会逐渐趋近于 σ^2，因而可将混合指数 I 趋近于1作为达到理想的均一性的判据。但在实际运用中，由于难于确定 N 值（粒子总数），就给这一判据的使用带来了困难。为避免这一问题，可采用不均一系数 K_c 来判定分散组分分散的均一性：

$$K_c=100S/C_0 \tag{1.3-6}$$

式中，K_c 为不均一系数，S 为样本的均方根差，可按照式（1.3-3）求得样本方差 S^2，在计算出均方根差 S；C_0 为分散相平均浓度，即式（1.3-5）中的 C_i。

测定不均一系数 K_c 的方法，可参照测定样本方差 S^2 的方法进行。不均一系数 K_c 越小，就表示分散相分散的均一性越高。若在共混过程中取样测定 K_c 值，就可以研究 K_c 在共混过程中的变化规律。随着共混的进行，K_c 会逐渐减小，并趋向于某一极限值。

2）分散度的表征　分散度以分散相颗粒的平均粒径来表征。平均粒径有平均算术直径 d_n 与平均表面直径 d_a 之分。

$$\overline{d_n}=\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

$$\overline{d_a}=\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

平均算术直径因便于计算而经常被采用。通常所说的平均粒径，如未加特殊说明，一般都是平均算术直径。但是，聚合物共混物连续相与分散相之间的相互作用是通过界面来实现的，平均表面直径比平均算术直径更能体现出这种界面相互作用。因此，平均表面直径能更好地反映分散度与共混物性能的关系。

2.3.5 分散相粒径及粒径分布

鉴于共混物的形态与性能之间有着密切的关系，为了制备出具有预期性能的共混物，就要对共混物的形态作出一定

的要求。其中，重要的是对于分散相粒径及粒径分布的要求。

大量研究结果表明，为使“海－岛结构”两相体系共混物具有预期的性能，其分散相的平均粒径应控制在某一最佳值附近。以弹性体增韧塑料体系为例，在该体系中，弹性体为分散相，塑料为连续相，弹性体颗粒过大或过小都对增韧改性不利。而相对于不同的塑料基体（连续相），由于增韧机理不同，也会对弹性体颗粒的粒径大小有不同的要求。譬如，对于热塑性弹性体 SBS 增韧 PS 的共混体系，SBS 为分散相，其最佳平均粒径应控制在 1 μm 左右。当 SBS 分散相颗粒以这一最佳平均粒径分散于 PS 连续相之中时，共混物可获得良好的增韧效果。

除了平均粒径之外，粒径分布对共混物性能也有重要影响。以弹性体增韧塑料的共混体系为例，在这一体系中若弹性体颗粒的粒径分布过宽，体系中就会存在许多过大或过小的弹性体颗粒，过小的弹性体颗粒几乎不起增韧作用，过大的弹性体颗粒则会对共混物性能产生有害影响。因此一般来说，应将分散相粒径分布控制在一个较窄的范围之内。

2.4 相界面

两种聚合物的共混物中存在三种区域结构：两种聚合物各自独立的相和两相之间的界面层。界面层也称为过渡区，在此区域发生两相的粘合和两种聚合物链段之间的相互扩散。界面层的结构，特别是两种聚合物之间的粘合强度，对共混物的性质，尤其是力学性能有决定性的影响。

2.4.1 相界面的形态

当两种聚合物相互接触时即发生链段之间的相互扩散。若两种聚合物大分子具有相近的活动性，则两种大分子的链段就以相近的速度相互扩散；若两种聚合物大分子的活动性相差悬殊，则发生单向扩散。这种扩散的推动力是混合熵即链段的热运动。若混合过程吸热，则熵的增加最终为混合热所抵消，最终扩散的程度主要决定于两种聚合物的热力学相容性。

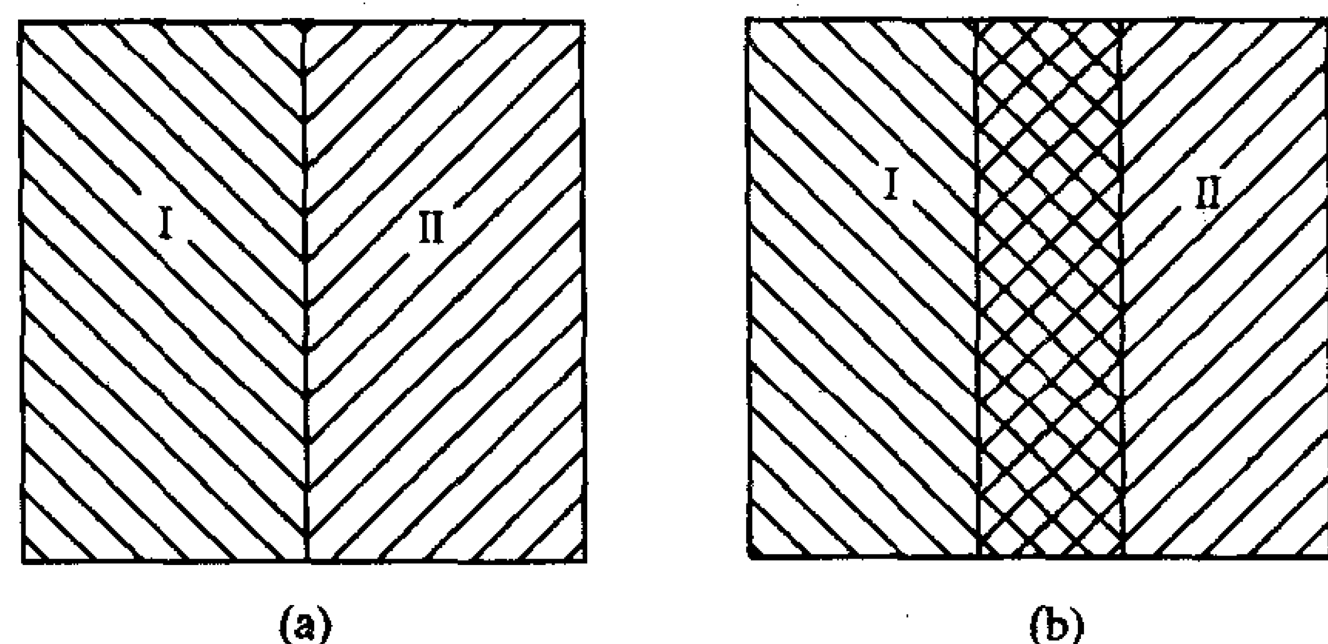


图 1.3-4 共混物相界面的两个基本模型

扩散的结果使得两种聚合物的相界面产生明显的浓度梯度。相界面以及相界面两边具有明显浓度梯度的区域构成了两相之间的界面层。可将聚合物共混物相界面的形态划分为两个基本模型，如图 1.3-4 所示。其中，图 1.3-4a 所代表的是不相容体系，或相容性很小的体系。在这类体系中，Ⅰ组分与Ⅱ组分之间没有过渡层。图 1.3-4b 则代表了两相组分之间具有一定相容性的情况，Ⅰ组分与Ⅱ组分之间存在一个过渡层。过渡层的结构示意图如图 1.3-5 所示。从宏观整体来看，过渡层的存在正是体现了两相之间有限的相容性，或者说是部分相容性。另一方面，从过渡层这个微观局部来看，又存在着相互溶解的状态。

2.4.2 相界面层厚度

界面层的厚度主要决定于两种聚合物的相容性，此外还与大分子链段尺寸、组成以及相分离条件有关。基本不混容的聚合物，链段之间只有轻微的相互扩散，因而两相之间有

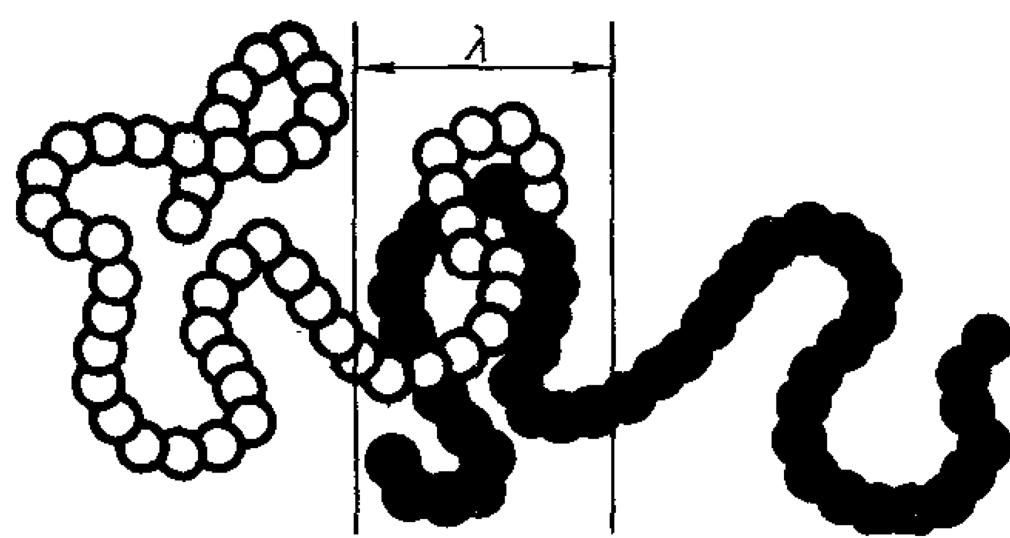


图 1.3-5 过渡层结构示意图（λ 为过渡层厚度）

非常明显和确定的相界面。随着两种聚合物之间的混容性增加时，扩散程度提高，相界面越来越模糊，界面层厚度 ΔL 越来越大，两相之间的相互作用力越来越大。完全相容的两种聚合物最终形成均相，相界面消失。

一般情况下，界面层厚度 ΔL 约为数纳米至数十纳米。例如共混物 PS/PMMA 用透射电镜（TEM）测得的 ΔL 为 5 nm。高度分散时，界面层的体积可占到相当大的比例。例如当分散相颗粒直径为 100 nm 左右时，界面层可达总体积的 20% 左右。因此界面层可视为具有独立特性的第三相。

界面层的厚度可根据不同的理论进行估算。Ronca 等提出，界面层厚度 Δl 可表示为：

$$\Delta l^2 = k_1 M T_c Q\,(T_c - T) \qquad (1.3\text{-}7)$$

式中，M 为聚合物分子量；T_c 为临界混容温度；Q 为与 T_c 及 M 有关的常数；T 为温度；k_1 为比例常数。

根据 Helfand 理论，对非极性聚合物，当分子量很大时，界面层厚度为：

$$\Delta l = 2\,(k/\chi_{12})^{\frac{1}{2}} \qquad (1.3\text{-}8)$$

式中，k 为常数；χ_{12} 为 Hory-Huggins 相互作用参数。

占德权等采用小角 X 射线散射（SAXS）方法对 PP/PP-g-MAH/PA_{1010} 熔融共混物的界面层厚度（σ_b）进行了测定，表 1.3-6 是界面层厚度与组成的关系。这一实验现象说明增容剂 PP-g-MAH 接枝共聚物在熔融条件下使 PA_{1010} 和 PP 原本不相容的两相之间形成了一定厚度的界面层。界面层中往往存有相互以化学键相连的大分子，界面越厚，这类相互有联系的两种大分子就越多，最终会导致共混物宏观性能的提高。

表 1.3-6 界面层厚度与组成的关系

PA_{1010}/PP-g-MAH/PP（质量比）	80/0/20	80/20/0	50/50/0	75/5/20	70/10/20
σ_b/nm	0	0.712 5	1.142 7	0.343 5	0.653 2

2.4.3 相界面的效应

在两相共混体系中，由于分散相颗粒的粒径很小（通常为微米数量级），具有很大的比表面积。分散相颗粒的表面，亦可看作是两相的相界面。如此量值巨大的相界面，可以产生多种效应。

1）力传递效应　在共混材料受到外力作用时，相界面可以起到力的传递效应。譬如，当材料受到外力作用时，作用于连续相的外力会通过相界面传递给分散相；分散相颗粒受力后发生变形，又会通过界面将力传递给连续相。为实现力的传递，要求两相之间具有良好的界面结合。图 1.3-6 就是界面层厚度与屈服强度的一个对应关系。

2）光学效应　利用两相体系相界面的光学效应，可以制备具有特殊光学性能的材料。譬如，将 PS 与 PMMA 共混，可以制备具有珍珠光泽的材料。

3）诱导效应　相界面还具有诱导效应，譬如诱导结晶。在某些以结晶聚合物为基体的共混体系中，适当的分散相组分可以通过界面效应产生诱导结晶的作用。通过诱导结晶，

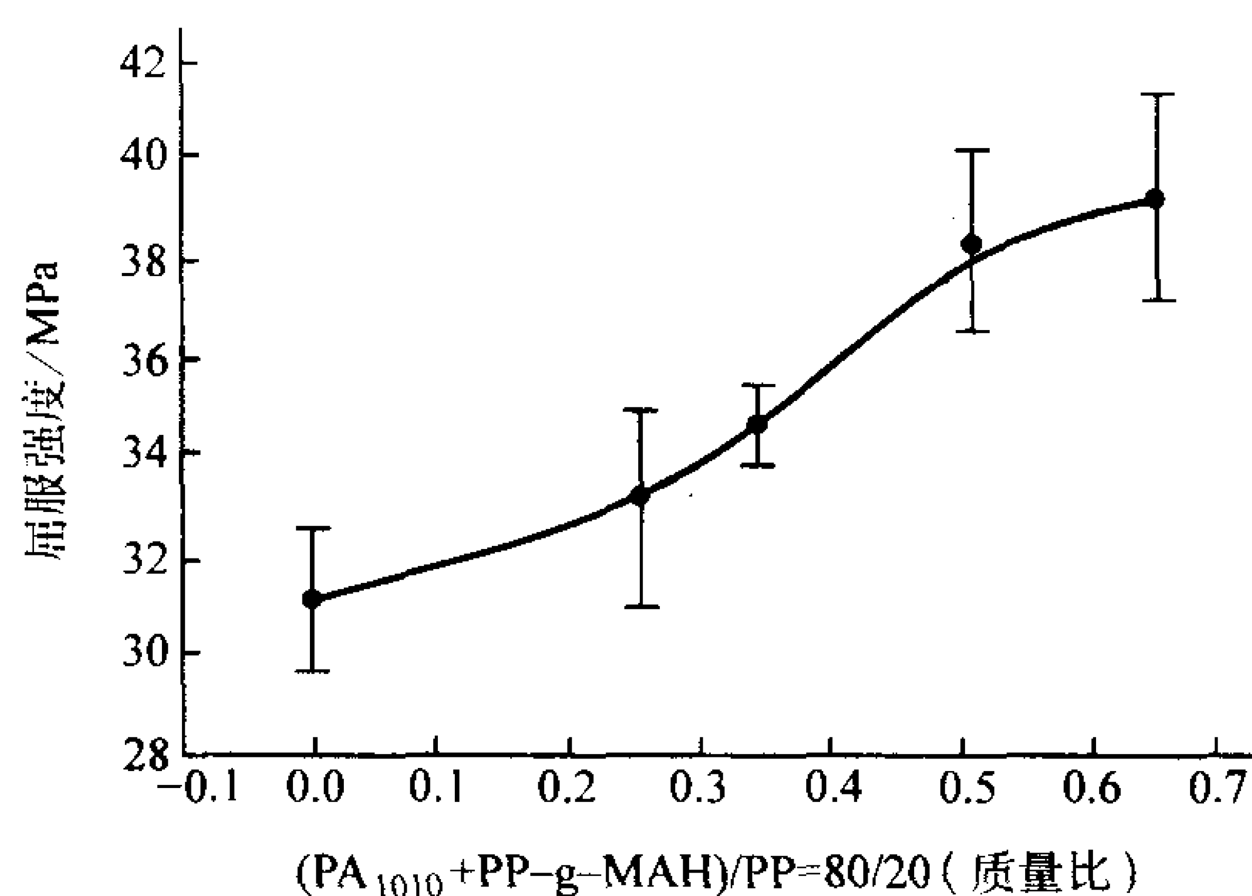


图 1.3-6 界面层厚度对屈服强度的影响

可形成微小的晶体，避免形成大的球晶，对提高材料的性能具有重要作用。

相界面的效应还有许多，譬如声学、电学、热学效应等。

2.4.4 界面能与共混过程的动态平衡

在相界面的研究中，界面能是一个重要的参数。众所周知，液体具有收缩表面的倾向，亦即具有表面张力。聚合物作为一种固体，其表面虽然不能像液体那样自由地改变形状，但固体表面的分子也处于不饱和的力场之中，因而也具有表面自由能。固体表面对于液体的浸润和对气体的吸附，都是固体表面具有表面自由能的证据。

在两相体系的两组分之间，亦具有界面自由能。以熔融共混为例，在共混过程中，分散相组分是在外力作用之下逐渐被分散破碎的。当分散相组分破碎时，其比表面积增大，界面能相应增加。反之，若分散相粒子相互碰撞而凝聚，则可使界面能下降。换言之，分散相组分的破碎过程是需在外力作用下进行的，而分散相粒子的凝聚则是可以自发进行的。因此，在共混过程中，就同时存在着“破碎”与“凝聚”这样两个互逆的过程，如图 1.3-7 所示。

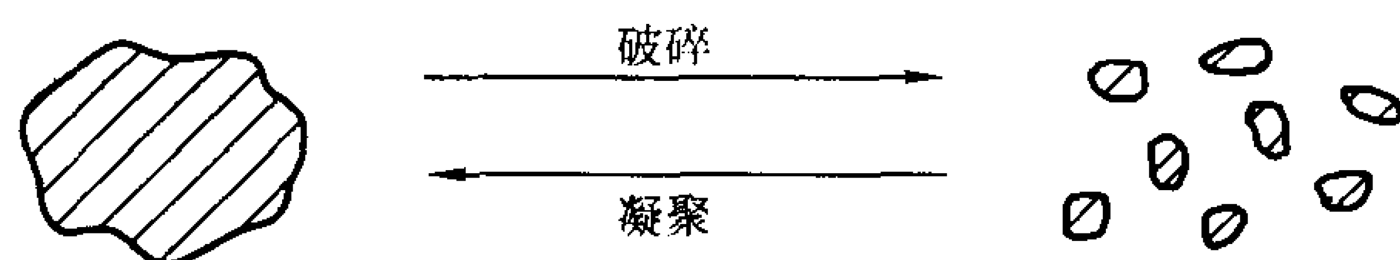


图 1.3-7 “破碎”与“凝聚”过程示意图

在共混过程初期，破碎过程占主导地位。随着破碎过程的进行，分散相粒子粒径变小，粒子的数量增多，粒子之间相互碰撞而发生凝聚的概率就会增加，导致凝聚过程的速度增加。当凝聚过程与破碎过程的速度相等时，就可以达到一个动态平衡。在达到动态平衡时，分散相粒子的粒径也达到一个平衡值，这一平衡值称为“平衡粒径”。平衡粒径是共混理论中的一个重要概念。

2.5 影响共混物形态结构的因素

“海－岛结构”两相体系共混物的形态，包括两相之中哪一相为连续相，哪一相为分散相；分散相的粒径及粒径分布；以及两相之间的界面结合，等等。影响共混物形态的因素很多，主要的影响因素有两相组分的配比、两相组分的黏度，两组分的相容性以及共混设备及工艺条件（时间、温度）等。

2.5.1 共混物组分配比的影响

在聚合物共混两相体系中，确定哪一相为连续相，哪一相为分散相，是具有重要意义的。一般来说，在两相体系中，连续相主要影响共混材料的模量、弹性；而分散相则主要对冲击性能（在增韧体系中）、光学性能、传热以及抗渗透（在相关体系中）产生影响。譬如，在塑料与橡胶的共混体系中，是塑料为连续相，还是橡胶为连续相，对共混物的性能会有重大的影响。

共混物组分之间的配比，是影响共混物形态的一个重要因素，亦是决定哪一相为连续相，哪一相为分散相的重要因素。图 1.3-8 为采用熔融共混（机械共混）制备的丁苯胶/PS 共混物中，共混体系的形态随两种组分的体积比变化的示意图。

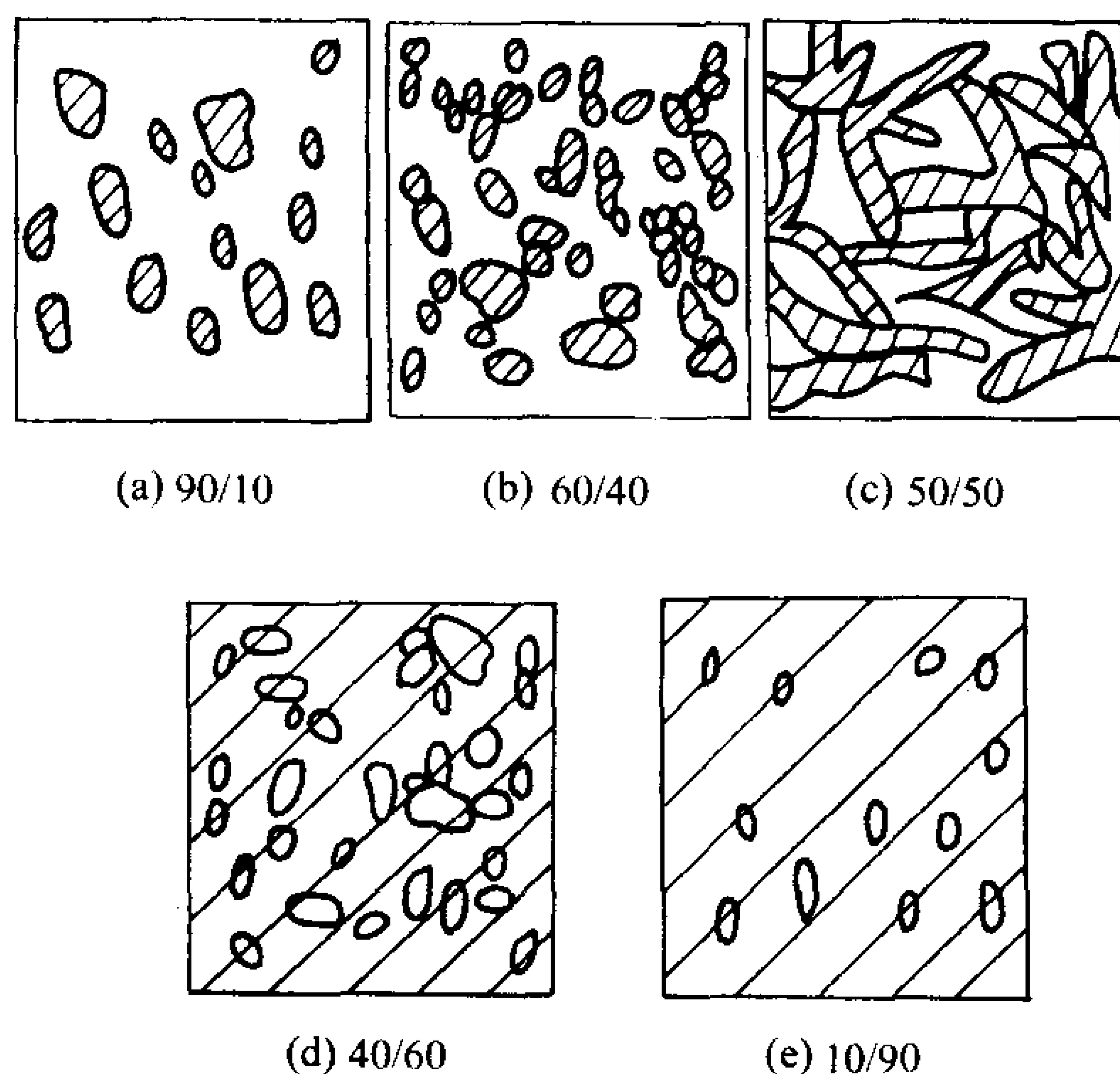


图 1.3-8 丁苯胶/PS 共混物形态随体积比变化示意图
（空白处为丁苯胶）丁苯胶/PS 体积比

从图 1.3-8 中可以看出，当丁苯胶/PS 体积比为 90/10 和 60/40 时，共混物形态都是组分含量较多的丁苯胶为连续相，组分含量较少的 PS 为分散相的“海－岛结构”两相体系。在体积比为 50/50 时，该共混物形态为两相连续的“海－海结构”。在丁苯胶/PS 体积比为 40/60 时，PS 变为连续相，丁苯胶变为分散相。

影响共混物形态的因素是很多的，组分配比只是其中之一。由于影响共混物形态的因素的复杂性，使得在实际共混物中，组分含量多的一相未必就一定是连续相，组分含量少的一相未必就一定是分散相。尽管如此，仍然可以对于组分含量对共混物形态的影响，作出一个基本的界定。

通过理论推导，可以求出连续相（或分散相）组分的理论临界含量。假设分散相颗粒是直径相等的球形，且以这些球形颗粒以“紧密填充”的方式排布（如图 1.3-9 所示），在此情况下，其最大填充分数（体积分数）为 74%。由此可以推论，当两相共混体系中的某一组分含量（体积分数）大于 74%时，这一组分就不再是分散相，而将是连续相。同

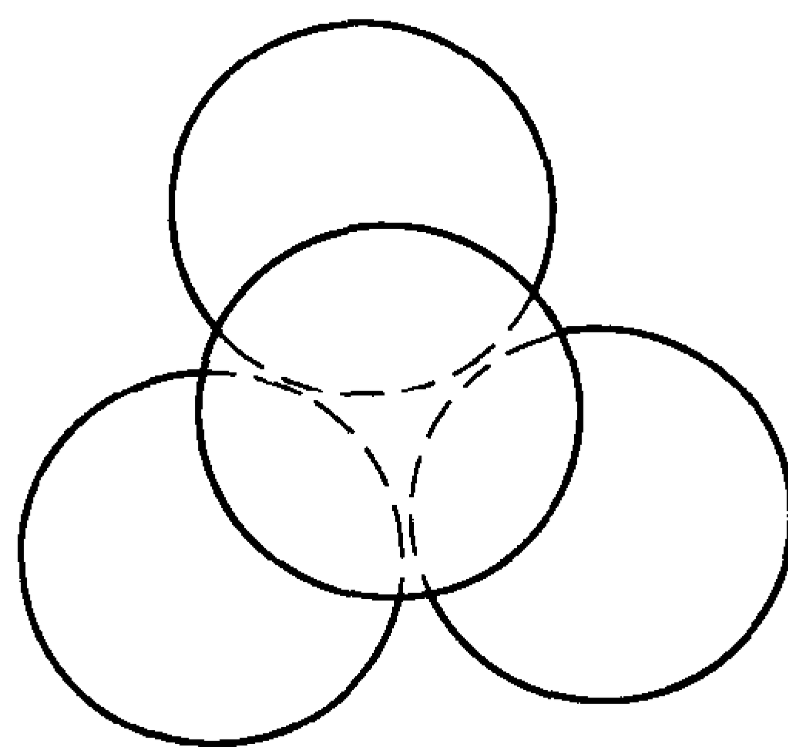


图 1.3-9 “紧密填充”示意图

样，当某一组分含量（体积分数）小于26%时，这一组分不再是连续相，而将是分散相。当组分含量介于26%与74%之间时，哪一组分为连续相，将不仅取决于组分含量之比，而且还要取决于其他因素，主要是两个组分的熔体黏度。

上述理论临界含量是建立在一定的假设的基础之上的，因而并非是绝对的界限，在实际应用中仅具有参考的价值。实际共混物的分散相颗粒，一般都并非直径相等的球形；另一方面，这些颗粒在实际上也是不大可能达到"紧密填充"的状态的。尽管如此，对于大多数共混体系，特别是熔融共混体系。仍然可以用上述理论临界含量对哪一相为分散相，哪一相为连续相作出一个参考性的界定。也有一些例外的情况，譬如PVC/CPE共混体系，在CPE含量为10%时，CPE仍可为连续网状结构。

2.5.2 熔体黏度对共混物形态结构的影响

对于熔融共混体系，共混组分的熔体黏度亦是影响共混物形态的重要因素。关于共混组分的熔体黏度对共混物形态的影响，有一个基本的规律：黏度低的一相总是倾向于生成连续相，而黏度高的一相则总是倾向于生成分散相。这一规律被形象地称为"软包硬"（意为黏度低的一相为"软相"，黏度高的一相为"硬相"，软相倾向于包裹硬相）。

需要指出的是，黏度低的一相倾向于生成连续相，并不意味着它就一定能成为连续相；黏度高的一相倾向于生成分散相，也并不意味着它就一定能成为分散相。因为共混物的形态还要受组分配比、加工条件、界面张力等的制约。因此，有必要对黏度与加工条件、界面张力的综合影响进行讨论。

1）黏度比、剪切应力、加工温度以及界面张力的综合影响　共混过程中共混体系所受到的外力作用（通常是剪切力），也是影响共混物形态的重要因素。此外，两相之间界面张力亦会对分散相物料的分散过程产生影响，进而影响共混物的形态。而在以上关于配比与熔体黏度对于共混形态的影响的讨论中，并未涉及外力作用及界面张力的影响，因而显得不够全面。为了更全面地探讨影响共混物形态（主要是分散相粒径）的因素，可引人两个无量纲的参数，λ 与 K：

$$\lambda = \eta_1 / \eta_2 \qquad (1.3\text{-}9)$$

式中，η_1 与 η_2 分别是连续相与分散相物料的黏度；λ 是两种聚合物的黏度比。

$$K = \sigma / \tau d \qquad (1.3\text{-}10)$$

式中，τ 为剪切应力；σ 为两相间界面张力；d 为分散相粒径。

令 $\tau = \eta_1 \gamma$，则有

$$K = \eta_1 \gamma d / \sigma \qquad (1.3\text{-}11)$$

式中，γ 为剪切速率。

对聚合物共混物的研究发现黏度比是决定分散相分布的主要因素，并发现 $\lambda \approx 1$ 时形成均匀细化的纤维。

"等黏点（$\lambda = 1$）"的概念：在两种聚合物共混的过程中，随着温度或剪切速率的改变，两种聚合物黏度也会发生变化，在某种情况下，两相黏度达到相等或非常相近，这个点就称为"等黏点"。这个点在共混改性中非常重要。

在 λ 值接近于1时，即当分散相黏度与连续相黏度接近时，分散相颗粒的粒径（d）可达到一个最小值，而在其他情况下，分散相的大小会随着 λ 的增大而增大。且在由 A 组分为连续相向 B 组分为连续相转变的时候，即在相转变区内，当 A 组分与 B 组分熔体黏度接近于相等时，可以较为容易地得到具有"海－海结构"的共混物。

人们研究流动对聚合物溶液相行为的影响已经40多年了，然而，流动尤其是在剪切应力作用下的流动，对高分子共混物相行为的影响，只是在20世纪80年代Mazich等首先发现聚苯乙烯/聚乙烯甲基醚（PS/PVME）体系和聚苯乙烯/聚乙烯－乙烯基乙酸酯（PS/PEVA）体系在流动时会导致相转变温度升高之后，才逐渐被人们重视。初期不多的研究显示，剪切速率低于1 s^{-1} 都足以极大地影响共混物的相容性，剪切常会导致相容混合，而随后Katsaros等通过对PS/PVME的研究认为，剪切也可导致相分离。剪切流动对高分子共混物相行为的影响规律研究已成为当今多组分高分子领域中发展迅速、日益引起人们关注的一个新的方向。

Chen等对PS/PVME的研究发现：随着剪切速率或者剪切强度的增加，共混体系流动加剧，使得两相发生混合、液珠在流动方向上被拉长变形、破裂、进而发生相容。但是剪切作用不一定能使两相达到完全相容。

如在研究PP/EHDPET两组分进行共混熔纺的实验中，共混纤维呈海岛结构。PP与EHDPET在不同加工温度及剪切速率下熔体黏度变化趋势不同，因此两者熔体黏度比 λ 亦不同，从而会影响两组分在共混纤维中的相态构成。选择较高的纺丝温度及较低的熔体挤出速率，会提高 λ 值，从而可使PP在高含量下在共混物中成为分散相。表1.3-7给出了剪切速率对共混物形态结构的影响。

表1.3-7 共混体系剪切速率对共混物中PP相形态的影响

剪切速率/s^{-1}	PP/EHDPET（体积）		
	50/50	60/40	70/30
1 000	岛	岛	海
1 250	岛	岛	海
1 600	岛	岛	海
2 000	岛	岛	海
2 250	岛	相转变	海
2 750	岛	相转变	海
3 250	岛	相转变	海
3 650	相转变	相转变	海
4 150	相转变	相转变	海

2）黏度与界面张力对共混体系形态结构的综合影响　两相界面相互作用对分散相的分散形态起着至关重要的作用。因此，研究在加工过程中黏度比及界面相互作用对于共混物的形态结构的影响具有重要意义，可为共混物形态的控制，进一步对共混物性能的控制提供理论依据。

从式（1.3-10）可以看出，K 值反映了分散相液滴变形的能力，只有当 K 小于某一个临界值时才会发生形变。当 K 值很小时，可以认为分散相主要由 λ 决定，但当 K 值较大时，界面张力对形态的影响就不可忽视了。

实验证明，界面张力（σ）降低，可使分散相颗粒的粒径（d）变小。实验证明将乙烯－辛烯共聚物（EOC）与PP共混，在加工条件和共混组成相同的情况下，EOC在PP中的分散形态由 λ 和 K 两参数决定。当 $\lambda \approx 1$ 时，黏度小的一相（EOC）呈现细长的纤状分布；当 $\lambda > 1$ 时，两相界面张力越小，即 K 值越小，形变也就越大，黏度大的一相（EOC）相更容易形成纤维。

2.5.3 其他因素的影响

如前所述，共混组分的熔体黏度及两相间的黏度比对共混物的形态有重要影响。而聚合物的熔体黏度是受到熔融温度的影响的，这就使得共混过程中的加工温度（熔融温度）可以通过影响熔体黏度，进而影响聚合物共混物的形态。

共混物的形态，还与共混物组分之间的相容性密切相关。完全相容的聚合物对，可形成均相共混体系；部分相容的聚合物对，则可形成两相体系。对于部分相容聚合物形成的两相体系，共混物的形态也受到组分之间相容性的直接影响。相容性好的聚合物对，易于形成分散相分散较好的共混

物。因此，改善共混组分之间的相容性，也可有效地改善共混物的形态。对于相容性不好的聚合物对，则可以采取措施使之相容化。此外，聚合物的表面自由能，可影响聚合物之间的相容性，因而也可对共混物形态产生影响。

2.6 共混物性能

聚合物共混物的性能包括流变性能、力学性能、光学及电学性能、阻隔及抗渗透性能等。

2.6.1 熔体流变性能

熔融共混法是最重要的共混方法，也是最具工业应用价值的共混方法。研究熔融共混不可避免地要涉及到共混物熔体的流变性能，包括共混物熔体的流变曲线、熔体黏度、熔体的黏弹性等。与单一组分的聚合物相比，共混物熔体的流变行为无疑要复杂得多。

研究聚合物共混物熔体的流变性能，对于共混过程的设计和工艺条件的选择和优化都具有重要的意义。然而，由于共混物熔体流变行为的复杂性，其普遍性的规律尚未完全弄清。本节仅就已有的研究成果作一介绍。

1）熔体黏度与剪切速率的关系　诸多研究结果表明，与一般共聚物熔体一样，聚合物共混物熔体也是假塑性非牛顿流体，共混物熔体的剪切应力与剪切速率之间的关系符合如下关系式：

$$\tau = K\gamma^{n} \tag{1.3-12}$$

式中，τ 为剪切应力；γ 为剪切速率；n 为非牛顿指数；K 为稠度系数。

相应地，共混物熔体黏度 η 可表示为：

$$\eta = K\gamma^{n-1} \tag{1.3-13}$$

但是，由于聚合物共混物结构形态的复杂性。使得其流变行为颇为复杂。特别是对于在实际应用中占绝大多数的两相共混体系，其熔体的流变行为会随共混组成（成分、配比）、两相形态及界面作用，以及加工条件等因素的变化，而发生相当复杂的变化。

共混物熔体 $\eta-\gamma$ 关系曲线可以有三种基本类型，如图1.3-10（a）、（b）、（c）所示。其中，图1.3-10（a）所示为共混物熔体黏度介于单一组分黏度之间，图1.3-10（b）所示为共混物熔体黏度比两种单一组分黏度都高，图1.3-10（c）所示为共混物熔体黏度比两种单一组分黏度都低。

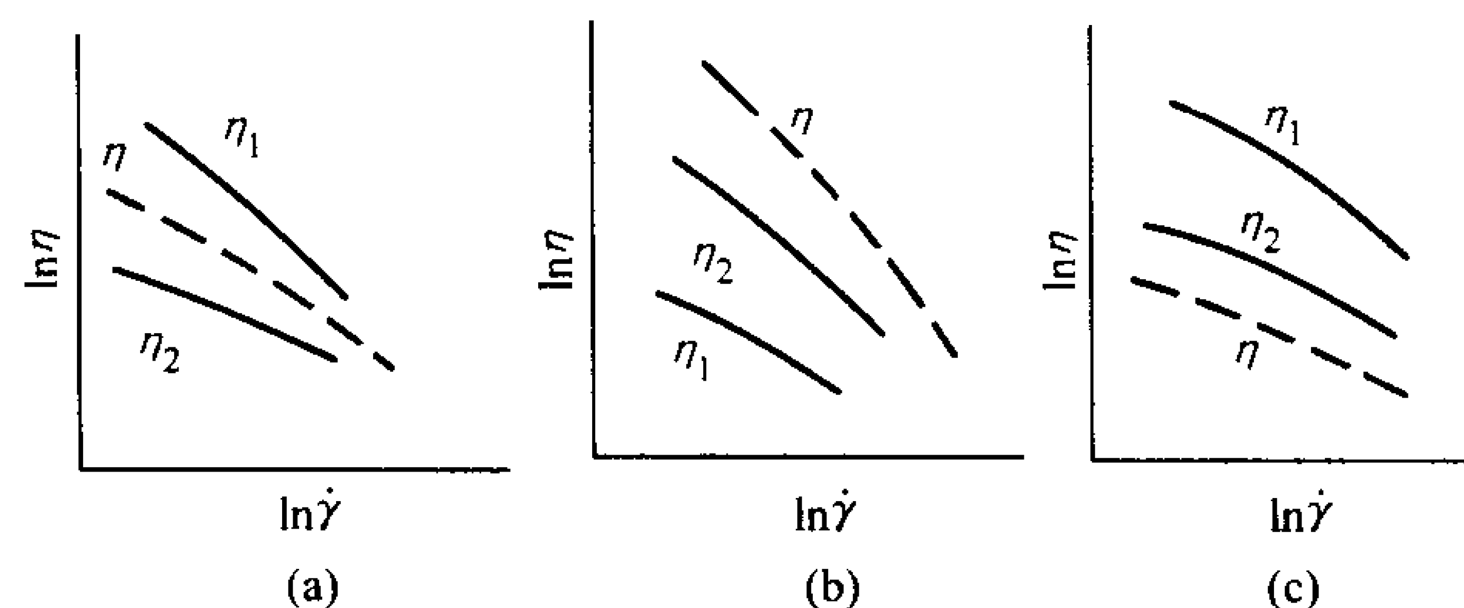


图1.3-10　共混物熔体的 $\eta-\gamma$ 关系曲线的类型

图1.3-10（a）、（b）、（c）所示的只是共混物流变曲线的基本类型，实际共混体系的流变行为可能会复杂得多。同一种共混物，由于配比的变化或熔融温度的变化，可能会表现出两种以上不同的流变类型。还有可能出现一些特殊的流变类型。

2）熔体黏度与温度的关系　共混物的熔体黏度随温度的升高而降低。在一定温度范围内，对于许多共混物，其熔体黏度与温度的关系可以用类似于 Arrehnius 方程的公式来表示：

$$\ln\eta = \ln A + E_{\eta}/RT \tag{1.3-14}$$

式中，η 为共混物的熔体黏度；A 为常数；E_{η} 为共混物的黏流活化能；R 为气体常数；T 为热力学温度（绝对温度）。

研究聚碳酸酯（PC）与 PE 共混体系的结果表明，这一PC/PE 共混体系熔体的 $\ln\eta_a$ 与 $1/T$ 关系在一定温度范围内呈直线。

根据实测数据计算出 PC/PE 共混物的黏流活化能 E_{η} 为51.0 kJ/mol。纯 PC 的黏流活化能为 64.9 kJ/mol。由此可见，PE 的加入可以改变 PC 的熔体黏度对于温度的依赖关系，从而改善 PC 的加工流动性。通过加入某种流动性较好的聚合物来改善流动性差的聚合物的加工流动性，这是在共混改性中常用的方法。

对于另一些共混体系，共混物的黏流活化能可高于纯组分。譬如，PC/PBT 共混物（质量比为 95/5）的黏流活化能为 76.46 kJ/mol，高于纯 PC 的黏流活化能（64.9 kJ/mol）。这样的共混体系，需要在较高的温度下加工成形。

3）熔体黏度与共混物组成的关系　共混物熔体黏度与共混物组成的关系，也是很复杂的。特别是对于两相体系，黏度与共混组成的关系就更为复杂。

影响"海－岛结构"两相体系熔体黏度的因素非常复杂，除了连续相黏度、分散相黏度以及两相的配比之外，还应包括两相体系的形态、界面相互作用等因素。此外，剪切应力的大小对于组分含量与熔体黏度的关系也有很大影响。

已研究的共混体系组分含量与熔体黏度的关系，包括如图1.3-11 所示的三种类型。

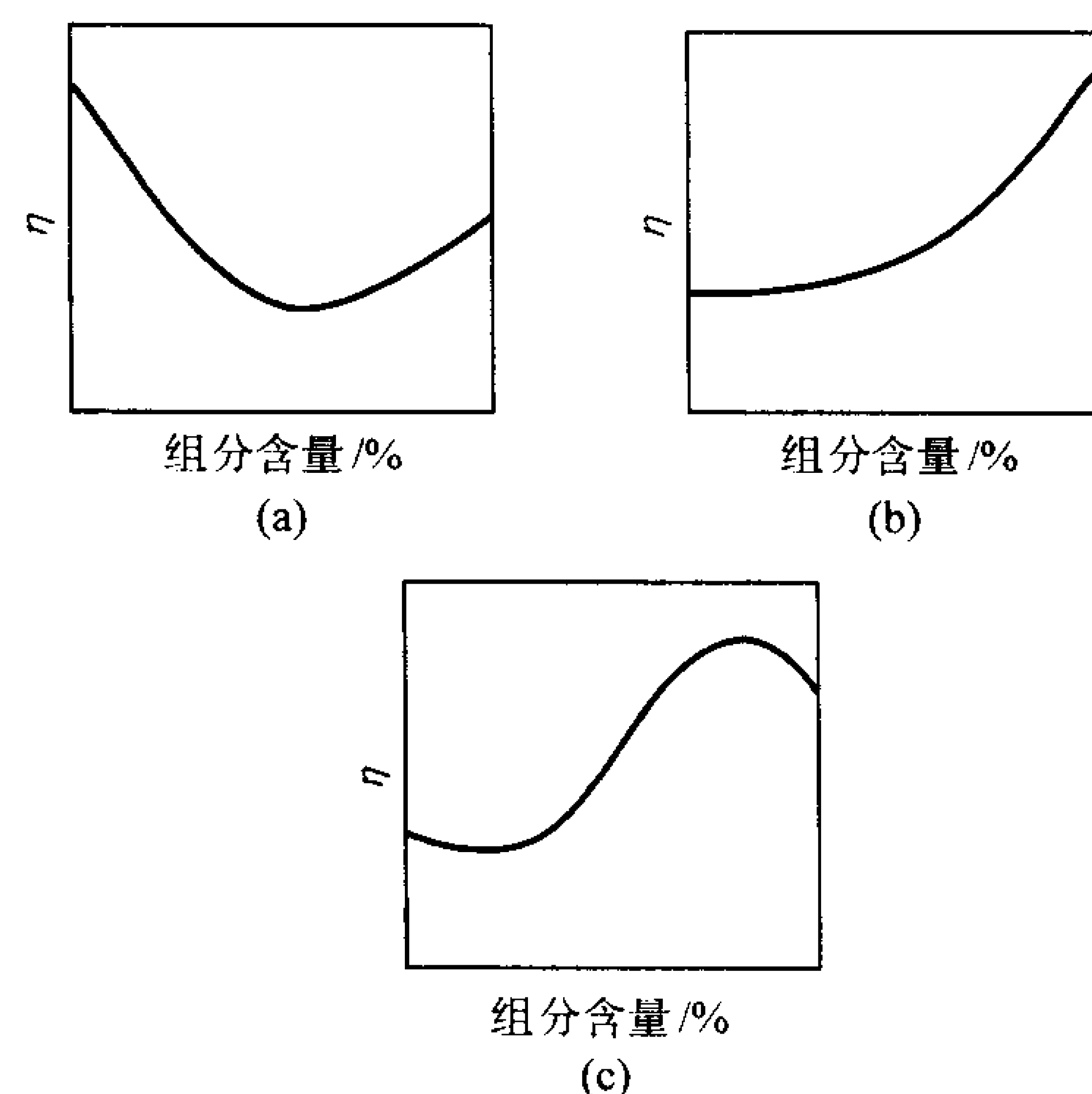


图1.3-11　共混体系组分含量与熔体黏度的关系的类型（示意图）

图1.3-11a 所示的类型，共混物的熔体黏度比两种纯组分的黏度都小。且在某一组分中少量加入第二组分后，熔体黏度就明显下降。熔体黏度－组分含量曲线有一极小值。这样的情况在两相共混体系中颇为普遍，譬如 PP/PS 共混物就属这一类型。PMMA/PS 共混体系熔体黏度与组分含量的关系，在较高剪切速率（剪切速率 γ 大于 100 s^{-1}）条件下，也符合图1.3-11a 所示的类型。

对于在某一聚合物中少量加入第二组分后使熔体黏度明显下降这一现象，目前尚无一致的解释。有学者认为，这是由于第二组分的加入改变了主体聚合物熔体的超分子结构所致。

图1.3-11b 所示的类型，在低黏度组分含量较高时，共混物的熔体黏度与低黏度组分的黏度接近；而在高黏度组分含量较高时，共混物的熔体黏度随高黏度组分含量明显上升。符合图1.3-11b 所示的类型的共混体系也是较多的。譬如，PMMA/PS 共混体系熔体黏度与组分含量的关系，在低剪切速率（剪切速率 γ 小于 105 s^{-1}）条件下，就符合图1.3-11b 所示的类型。

图 1.3-11b 所示类型体现了连续相黏度对于共混物黏度的贡献。如图 1.3-11b 所示，在高黏度组分为连续相的情况下，与低黏度组分为连续相的情况，连续相组分对于黏度的贡献是明显不相同的。在低黏度组分为连续相的情况下，共混物黏度大体上体现了连续相的贡献；而在低黏度组分为分散相的情况下，又对高黏度组分产生了明显的“降黏”作用。

图 1.3-11c 所示的类型，共混物熔体黏度在某一配比范围内会高于单一组分的黏度，且有一极大值。PE/PS 共混体系熔体黏度与组成的关系符合图 1.3-11c 所示的类型，共混物熔体黏度有一极大值。熔体黏度出现极大值的原因，据分析是由于共混物熔体为互锁状的交织结构所致。互锁结构增加了流动阻力，使共混物熔体黏度增大。

4）共混物熔体的黏弹性　聚合物熔体受到外力的作用。大分子会发生构象的改变，这一改变是可逆的弹性形变，使聚合物熔体具有黏弹性。共混物熔体与聚合物熔体一样，具有黏弹性。在研究共混物熔体流变行为时，都应考虑其黏弹性。

研究聚合物共混物熔体的黏弹性，可采用出口压力法（测定出口压力）或挤出胀大法（测定出口膨胀比），也可采用第一法向应力差（$\tau_{11}-\tau_{22}$）来表征。对于常见的橡胶增韧塑料体系，如 HIPS、ABS 等，其熔体的弹性效应（体现为出口膨胀比），都比相应的均聚物要小。但对于某些特殊体系，弹性效应会出现极大值或极小值。

用毛细管流变仪研究 PS/PE 共混体系挤出胀大比与共混组成的关系发现，挤出胀大比在 PS/PE 配比为 80/20 时，出现一极大值。在这一配比下，PS/PE 熔体的弹性效应出现极大值（如图 1.3-12）。

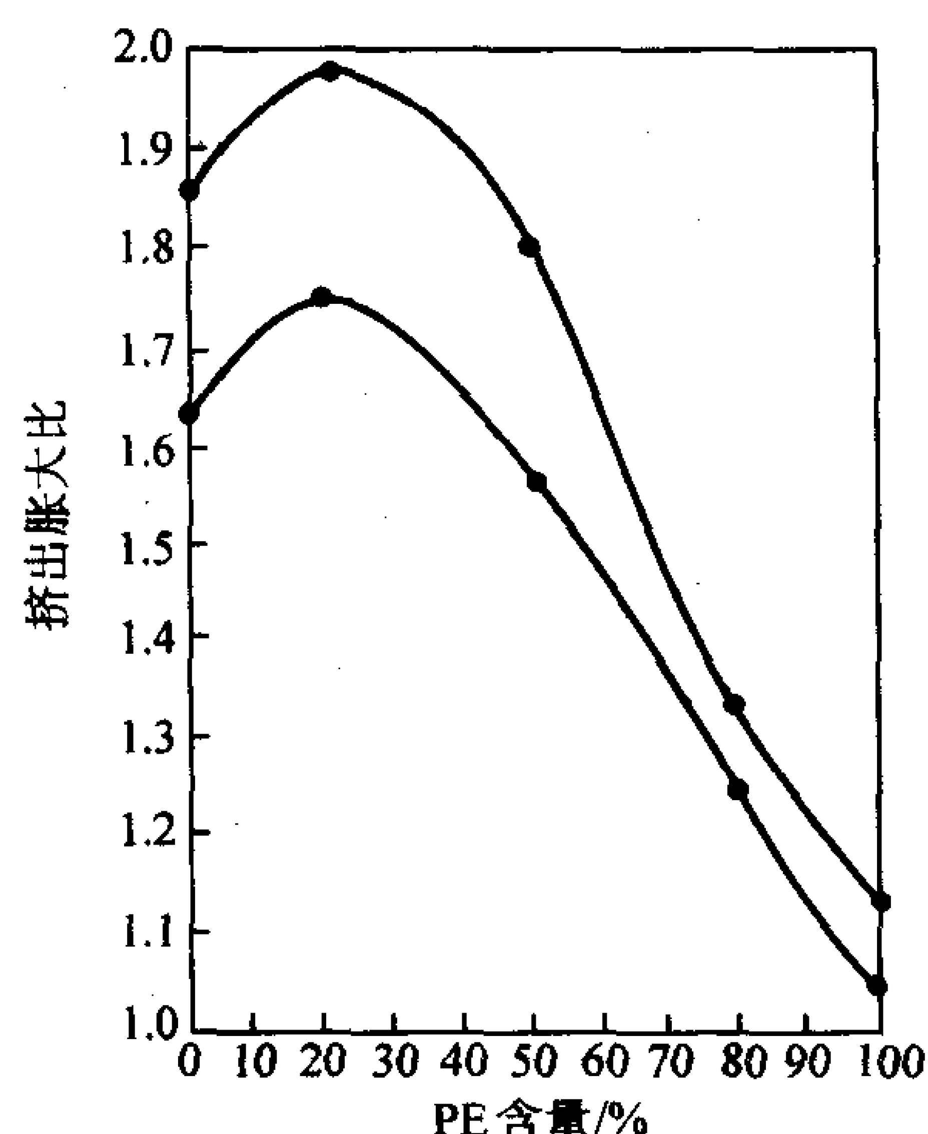


图 1.3-12　PS/PE 共混体系挤出胀大比与组成的关系
200℃，$L/D=4$

2.6.2　共混物的力学性能

共混物的力学性能，包括其热－力学性能（如玻璃化温度）、力学强度，以及力学松弛等特性。其中，共混物的玻璃化温度已作为相容性的重要表征手段，已在第 2 章中介绍。

提高聚合物的力学性能，是共混改性的最重要的目的之一。其中，提高塑料的抗冲击性能，即塑料的抗冲击改性，又称为增韧改性，在塑料共混改性材料中占有举足轻重的地位。因此，对于共混物的力学性能，将重点介绍塑料的增韧改性。

（1）弹性体增韧塑料体系

弹性体增韧塑料体系，是以弹性体为分散相，以塑料为连续相的两相共混体系。塑料连续相又称为塑料基体。弹性体可以是橡胶，也可以是热塑性弹性体，如 SBS。早期的塑料增韧体系主要采用橡胶作为增韧剂，故称为橡胶增韧塑料体系。20 世纪 80 年代以来，除继续采用橡胶作为增韧剂外，以各种热塑性弹性体作为增韧剂的塑料增韧体系也已获得广泛应用。

塑料的增韧改性与塑料自身的形变及其机理密切相关。因此，在讨论塑料的增韧改性之前，应先了解塑料基体的形变特性及其机理。

塑料材料在受到外力作用时，会发生形变。以拉伸作用为例，当塑料样品受到拉伸作用时，其应力－应变曲线如图 1.3-13 所示。图 1.3-13 曲线 1 所示为脆性塑料的应力－应变曲线，样品在形变量很小时就会发生脆断。图 1.3-13 曲线 2 所示为具有一定韧性的塑料的应力－应变曲线，该应力－应变曲线的初始阶段为直线，这时试样被均匀拉伸，达到一个极大值后，试样出现屈服。此后，试样发生大形变，直至断裂。

图 1.3-13 所示的曲线不仅可适用于塑料的拉伸过程，而且适用于各种处于玻璃态的聚合物。图 1.3-13 所示只是两种较为典型的情况。具体聚合物的应力－应变曲线可能会表现出自身的特殊性。

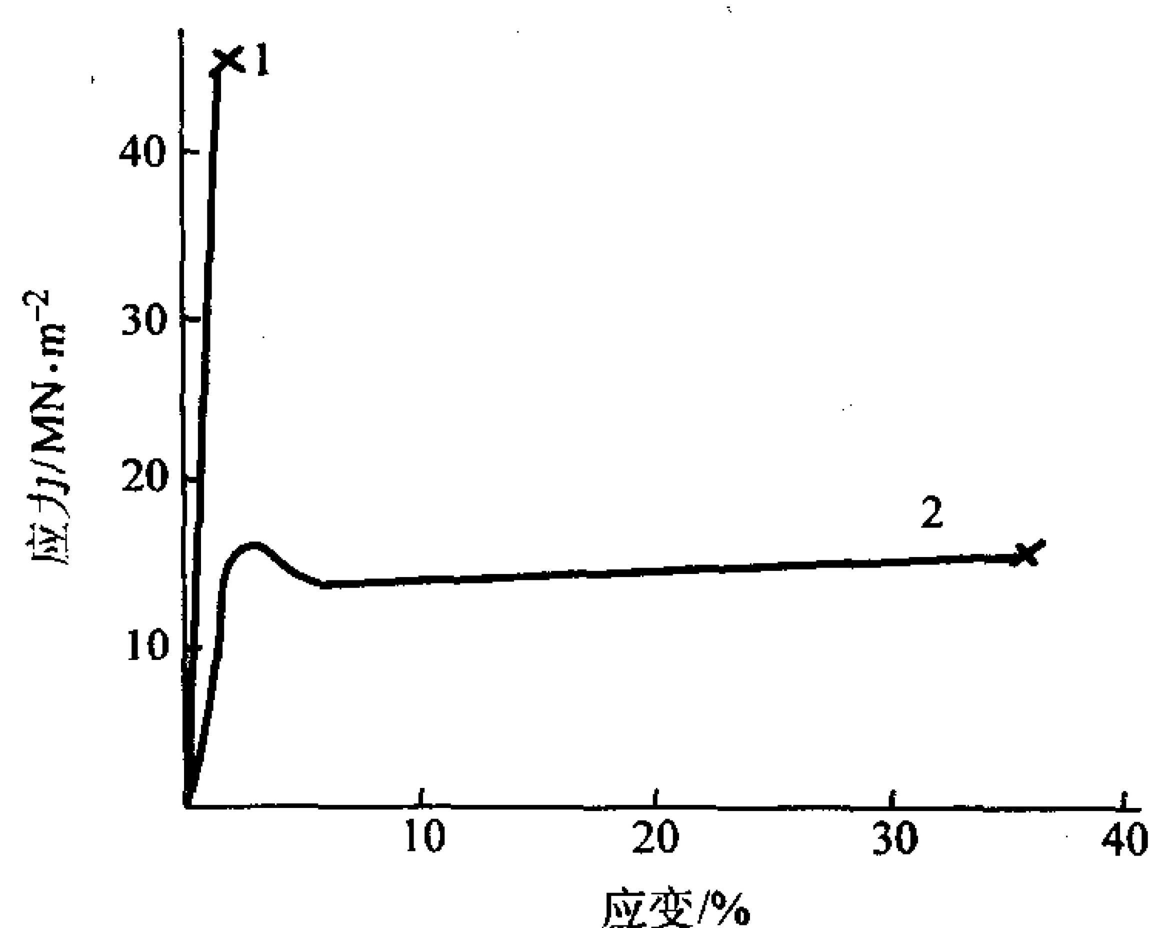


图 1.3-13　塑料拉伸过程的应力-应变曲线
1—脆性塑料；2—有一定韧性的塑料

在塑料的增韧改性中，不仅要涉及对脆性塑料的增韧，而且要涉及对已具有一定韧性的塑料材料的增韧，使之具有更高的韧性。而了解已具有一定韧性的塑料材料的屈服及大形变的机理，对进一步探讨增韧机理颇为重要。

塑料的大形变的形变机理，包含两种可能的过程，其一是剪切形变过程，其二是银纹化过程。

1）剪切形变　材料样品在受到拉伸力的作用时，也会发生剪切形变，因为拉伸力可分解出剪切力分量。剪切力的最大值出现在与正应力呈 45°的斜面上。因此，在与正应力大约成 45°的斜面上，可产生剪切屈服，发生剪切屈服形变。对于塑料样品，在发生剪切屈服形变时，可观察到局部的剪切形变带，称为“剪切带”。

塑料样品发生剪切屈服后，即产生细颈现象，并发生大形变，形成如图 1.3-13 曲线 2 所示的应力-应变曲线。塑料样品发生剪切屈服的特征，是产生剪切屈服时，样品的密度基本不变。

剪切带的形成，可以使外部作用于样品的能量在一定程度上被耗散掉，因而赋予塑料材料一定的韧性。

对于未经共混改性的塑料，其剪切带的形成主要是由于内部结构的不均一性或某种缺陷，也有可能是外部几何尺寸上的缺陷。而通过共混改性，使得剪切带能够被增韧剂颗粒（弹性体）所诱发，正是塑料增韧改性的一个可能的途径。

2）银纹化 银纹化过程是塑料材料发生屈服及大形变的另一个可能的过程。

银纹是塑料（或其他玻璃态聚合物）在受到应力作用时产生的，其构造如图1.3-14所示。

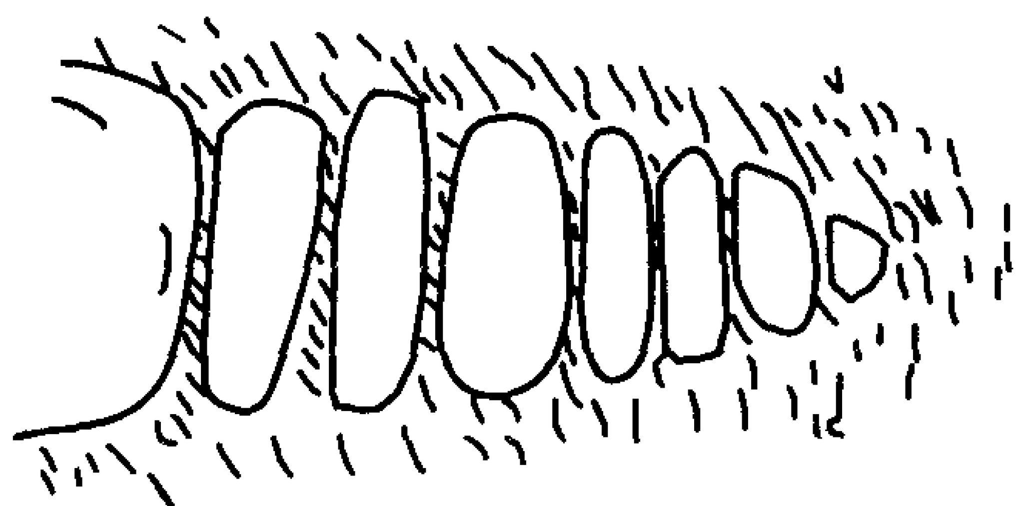


图1.3-14 银纹构造图

如图1.3-14所示，银纹是由银纹质和空洞组成，银纹质是取向的高分子组成的微纤，银纹质之间是空洞。与剪切带不同，银纹的方向是与外加应力的方向垂直的。

塑料材料产生银纹时，会出现应力发白现象。由于产生银纹时，材料内部会出现大量空洞，因而银纹化过程会导致样品密度的降低。应力发白现象与密度的下降，是银纹化过程的特征。塑料样品因银纹化而发生屈服时，银纹区域内的大分子会产生很大的塑性变形及黏弹形变，形成微纤，这就可以使外力作用于样品的能量被耗散掉。因而通过共混改性而诱发银纹也是增韧改性的重要途径。

银纹化过程包括银纹的引发、增长和终止三个阶段。银纹的引发，主要是由于塑料基体内部结构的不均一性，造成应力集中，从而引发银纹。在塑料基体中通过共混改性形成弹性体分散相，正是可以造成应力集中点，进而引发银纹。

银纹发展到一定程度后，应能及时被终止。如不能被及时终止，就有可能发展成破坏性裂纹，导致材料的破坏。可使银纹终止的因素较多，包括剪切带与银纹的相互作用、银纹尖端应力集中因子的下降以及银纹的支化等。

（2）塑料基体的分类

不同类型的塑料基体，在受到外力作用时的能量吸收的能力与吸收能量的方式是不同的。通常，塑料基体可分为两大类：一类是脆性基体，以PS、PMMA为代表；另一类是韧性基体，以PC、PA为代表。韧性基体是指具有一定韧性的基体，其韧性可通过增韧改性而进一步得到提高。

材料研究和应用中采用冲击试验来测定样品的韧性，冲击试验的样条分为有缺口的和无缺口的两种，相应的测试结果被称为“缺口冲击强度”和“无缺口冲击强度”。在无缺口的样条经冲击试验而破坏时，破裂能量主要消耗在裂纹的引发上，而当有缺口的样条破坏时，破裂能主要消耗在裂纹的增长扩大上。

实验结果表明，脆性基体（如PS、PMMA）具有低的无缺口冲击强度和低的缺口冲击强度，表明这类基体具有低的裂纹引发能和低的裂纹增长能。而韧性基体则具有高的无缺口冲击强度和低的缺口冲击强度，表明这类基体具有高的裂纹引发能和低的裂纹增长能。

增韧塑料基体的分类，对塑料的增韧改性具有重要意义。在对不同类型（脆性或韧性）基体进行增韧改性时，即使同为采用弹性体增韧，其增韧机理也会有巨大的差异。

（3）弹性体增韧机理

关于弹性体增韧塑料机理的研究，早在20世纪50年代就已开始。在早期增韧理论的基础上，增韧理论研究不断取得进展。这里主要介绍目前普遍接受的“银纹-剪切带”理论以及“银纹支化”理论。

1）银纹-剪切带理论 在橡胶（或其他弹性体）增韧塑料的两相体系中，橡胶是分散相，塑料是连续相。橡胶“小球”可以作为应力集中体，诱发大量的银纹或剪切带。外面作用于材料的能量，可以通过银纹或剪切带的形成而耗散掉，使材料的抗冲击性能明显提高。

对于脆性基体，橡胶颗粒主要是在塑料基体中诱发银纹；而对于有一定韧性的基体，橡胶颗粒主要是诱发剪切带。

此外，橡胶颗粒还能够起到终止银纹的作用，使银纹及时终止，而不致于发展成具有破坏性的裂纹。对于韧性基体，剪切带也可以起到终止银纹的作用。

在橡胶增韧塑料体系中，橡胶颗粒的粒径及粒径分布对增韧效果是至关重要的。对于不同的增韧体系，橡胶颗粒的粒径都有相应的最佳尺度。确定橡胶粒径的合适尺度，要考虑多方面的因素。

首先，要保证增韧体系中橡胶颗粒有足够多的数量，以诱发大量的小银纹或剪切带。而在橡胶增韧塑料体系中，橡胶的总用量是有限度的，超过限度就会明显降低材料的刚性。这就要求橡胶颗粒的粒径不能太大，以保证体系中有足够数量的橡胶颗粒。

其次，从诱发银纹或剪切带考虑，较小粒径的橡胶颗粒对诱发剪切带有利，而较大粒径的橡胶颗粒对于诱发银纹有利。

第三，从终止银纹的角度考虑，对于脆性基体，由于橡胶颗粒还要起到终止银纹的作用，要求其粒径与银纹的尺度相当。太小的橡胶粒子会被银纹“淹没”，起不到终止银纹的作用。而对于有一定韧性的基体，可以靠剪切带的生成来终止银纹，而不需要依赖橡胶颗粒来终止银纹，橡胶颗粒的粒径就可以小一些。

综上所述，对于脆性基体，橡胶颗粒要引发银纹，又要终止银纹，其粒径要大一些。譬如，热塑性弹性体SBS增韧PS体系，PS是脆性基体，SBS颗粒的粒径以1 μm左右为宜。对于韧性基体，橡胶颗粒主要引发剪切带，又不需要其终止银纹，橡胶颗粒的粒径就要小一些。譬如，三元乙丙橡胶（EPDM）增韧尼龙（PA）体系，PA是韧性基体，EPDM的粒径可为0.1~1.0 μm。

一般来说，在橡胶增韧塑料体系中，橡胶颗粒的粒径分布宜窄不宜宽。这是因为过小的橡胶粒不能发挥增韧作用；而过大的橡胶粒不仅影响体系中的橡胶颗粒总数，而且会对力学性能产生不良影响。也有一些特殊情况，对于基体的增韧要兼顾引发银纹和引发剪切带，橡胶颗粒的粒径分布就要适当宽一些。

2）银纹支化理论 Bragaw在20世纪60年代提出的银纹支化理论是对于银纹-剪切带理论的重要补充。

Bragaw将Yoff和Griffith的裂纹动力学理论应用于银纹，指出，对于橡胶增韧塑料的两相体系，塑料基体受到外力作用时产生的银纹的扩展速度会迅速增加，在达到最大速度之前若遇到橡胶粒子，会产生显著的减速作用，进而使银纹在橡胶粒子与基体的界面上发生强烈的支化。银纹支化的结果，一方面使银纹数目大大增加，而增加了能量的吸收；另一方面，由于基体内的应力分散到众多银纹上，使每条银纹的前沿受到的应力减小，而有利于银纹的终止。

银纹支化的发生，其先决条件是银纹在塑料基体中的扩展要达到一定速度。而要达到这样的速度，只需在塑料基体中有2~5 四挡加速距离。为使银纹支化能够发生，应控制橡胶颗粒的密度，使橡胶颗粒之间的距离能够满足这一加速距离。此外，要使橡胶颗粒有效地发挥支化作用，其粒径不宜过小。若橡胶颗粒的粒径小于银纹的厚度，就会被埋在银纹中而不能引发支化。

3 填充改性

聚合物的填充改性是指在聚合物的加工成形过程中，加入数量多少不等的填充剂以满足某种需要（降低成本、提高某种性能等）。这些填充剂大多是无机物的粉末。人们在聚合物中添加填充剂有时只是为了降低成本，但也有很多时候是为了改善聚合物的性能。由于填充剂大多是无机物，所以填充改性涉及到有机高分子材料与无机物在性能上的差异与互补，这就为填充改性提供了更多的应用领域。

在填充改性体系中，炭黑对橡胶的补强是较早发展起来的也是最为卓越的范例。正是这一补强体系，促进了曾经陷入发展瓶颈的橡胶工业得到了新生。在塑料领域，填充改性不仅在降低成本方面发挥了重要作用，而且在聚合物的增强增韧方面得到极大发展。纤维增强复合材料更是一代性能卓越的材料，其突出的轻质高强的特色使其获得了广泛的应用。

3.1 填充剂品种及属性

3.1.1 填充剂种类

填充剂的种类繁多，可按多种方法进行分类。分类方法见表 1.3-8 和表 1.3-9。

表 1.3-8 填充剂的分类方法

分类方法	种类
按结构分	结晶性、非结晶性
按材质分	矿物类、有机类、金属类
按化学成分分	硅酸盐类、硫酸盐类、碳酸盐类、磷酸盐类、氧化物
按密实性分	疏松型、致密型、一般型
按聚集态形状分	鳞片状、粒状、粉末状、棒状、板状、纤维状、多角状、多孔状
按功能分	增强、耐热、阻燃、耐化学腐蚀、导电或绝缘、耐磨、耐溶剂、磁性、着色性等

表 1.3-9 按填充剂化学组成分类

类别	种类
硅酸盐	陶土、滑石粉、云母、石棉、硅酸钙、皂土、玻璃粉、白炭黑、硅藻土
碳酸盐	碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、白云石
磷酸盐	磷灰石
硫酸盐	硫酸钡、硫酸钙、硫酸铵、碱式硫酸铝
氢氧化物	消石灰、氢氧化镁、氢氧化铝
金属氧化物	氧化铝、氧化锑、氧化镁、氧化锌、二氧化硅
硫化物	二硫化钼
单质	炭黑、石墨
有机物	木粉、果壳粉、棉纤维、橡胶粉、合成纤维
金属粉末	铜粉、铝粉、铅粉、铁粉、锌粉
氧化物	水铝矿（三水化氧化铝）

3.1.2 填充剂属性

现将一些主要填充剂品种的属性简介如下。

1）碳酸钙　碳酸钙（$CaCO_3$）是用途广泛而价格低廉的填料；因制造方法不同，可分为重质碳酸钙和轻质碳酸钙。重质碳酸钙是石灰石经机械粉碎而制成的，其粒子呈不规则形状。粒径在 10 μm 以下，相对密度 2.7～2.95。轻质碳酸钙是采用化学方法生产的。粒子形状呈针状，粒径在 10 μm 以下，其中大多数粒子在 3 μm 以下，相对密度 2.4～2.7。近年来，超细碳酸钙、纳米级碳酸钙也相继研制出来。将碳酸钙进行表面处理，可制成活性碳酸钙。活性碳酸钙与聚合物有较好的界面结合，可有助于改善填充体系的力学性能。

在塑料制品中采用碳酸钙作为填充剂，不仅可以降低产品成本，还可改善性能。例如，在硬质 PVC 中添加 5～10 质量分的超细碳酸钙，可提高冲击强度。碳酸钙广泛地用于 PVC 中，可制造管材、板材、人造革、地板革等，也可用于聚丙烯、聚乙烯中，在橡胶制品中也有广泛的应用、

2）陶土　又称高岭土，是一种天然的水合硅酸铝矿物，经加工可制成粉末状填充剂，相对密度 2.6。作为塑料填料，陶土具有优良的电绝缘性能，可用于制造各种电线绝缘层。

3）二氧化硅　用作填料的二氧化硅大多为化学合成产物，其合成方法有沉淀法和气相法。二氧化硅为白色微粉，用于橡胶可具有类似炭黑的补强作用，故被称为“白炭黑”。

4）白炭黑　白炭黑是硅橡胶的专用补强剂，在硅橡胶中加入适量的白炭黑，其硫化胶的拉伸强度可提高 10～30 倍。白炭黑还常用作白色或浅色橡胶的补强剂，对 NBR 和氯丁胶的补强作用尤佳。气相法白炭黑的补强效果较好，沉淀法则较差。

在塑料制品中，白炭黑的补强作用不大。但可改善其他性能。白炭黑填充 PE 薄膜，可增加薄膜表面的粗糙度，减少粘连。在 PP 中，白炭黑可用作结晶成核剂，减小球晶结构，增加微晶数量。在 PVC 中添加白炭黑，可提高硬度，改善耐热性。

5）硅灰石　天然硅灰石的化学成分为 β 型硅酸钙，经加工制成硅灰石粉，形态为针状、棒状、粒状等多种形态的混合。天然硅灰石粉化学稳定性和电绝缘性能好，吸油率较低，且价格低廉，可用作塑料填料。若对填料性能要求较高时，则可用化学合成方法制备 α 型硅酸钙。硅灰石可用于 PA、PP、PET、环氧树脂、酚醛树脂等材料，对塑料有一定的补强作用。

硅灰石粉白度较高，用于 NR 等橡胶制品，可在浅色制品中代替部分钛白粉。硅灰石粉在胶料中分散容易，易于混炼，且胶料收缩性较小。

6）二氧化钛（钛白粉）　俗称钛白粉，在高分子材料中用作白色颜料，也可兼作填充剂。根据结晶结构不同，钛白粉可分为锐钛型、金红石型等，其中，金红石型钛白粉效果更好一些。钛白粉不仅可以使制品达到相当高的白度，而且可使制品对日光的反射率增大。保护高分子材料，减少紫外线的破坏作用。添加钛白粉还可以提高制品的刚性、硬度和耐磨性。钛白粉在塑料和橡胶中都有广泛应用。

7）氢氧化铝　为白色结晶粉末，在热分解时生成水，可吸收大量的热量。因此，氢氧化铝可用作塑料的填充型阻燃剂，与其他阻燃剂并用，对塑料进行阻燃改性。作为填充型阻燃剂，氢氧化铝具有无毒、不挥发、不析出等特点。还能显著提高塑料制品的电绝缘性能。经过表面处理的氢氧化铝可用于 PVC、PE 等塑料中。氢氧化铝还可用于氯丁胶、丁苯胶等橡胶中，具有补强作用。

8）炭黑　是一种以碳元素为主体的极细的黑色粉末。炭黑因生产方法不同，分为炉法炭黑、槽法炭黑、热裂法炭黑和乙炔炭黑。

在橡胶工业中，炭黑是用量最大的填充利和补强剂。炭黑对橡胶制品具有良好的补强作用，且可改善加工性能，兼

作黑色着色剂之用。

在塑料制品中，炭黑的补强作用不大，可发挥紫外线遮蔽剂的作用，提高制品的耐光老化性能。此外，在 PVC 等塑料制品中添加乙炔炭黑或导电炭黑，可降低制品的表面电阻，起抗静电作用。炭黑也是塑料的黑色着色剂。

9）粉煤灰　是热电厂排放的废料，化学成分复杂，主要成分为二氧化硅等，粉煤灰中含有圆形光滑的微珠，易于在塑料中分散，因而可用作塑料填充剂。可将经表面处理的粉煤灰用于填充 PVC 等塑料制品。粉煤灰在塑料中的应用具有工业废料再利用和减少环境污染的作用，对于塑料制品则可降低其成本。

10）玻璃微珠　是一种表面光滑的微小玻璃球，可由粉煤灰中提取，也可直接以玻璃制造。由粉煤灰中提取玻璃微珠可采用水选法，产品分为“漂珠”与“沉珠”。漂珠是中空玻璃微珠，相对密度为 0.4～0.8。

直接用玻璃生产微珠的方法又分为火焰抛光法与熔体喷射法。火焰抛光法是将玻璃粉末加热，使其表面熔化，形成实心的球形珠粒；熔体喷射法则是将玻璃料熔融后，高压喷射到空气中，可形成中空小球。

实心玻璃微珠具有光滑的球形外表，各向同性且无尖锐边角，因此没有应力高度集中的现象。此外，玻璃微珠还具有滚珠轴承效应，有利于填充体系的加工流动性；玻璃微珠的膨胀系数小，且分散性好，可有效地防止塑料制品的成形收缩及翘曲变形。实心玻璃微珠主要应用于尼龙，可改善加工流动性及尺寸稳定性。此外，也可应用于 PS、ABS、PP、PE、PVC 以及环氧树脂中。玻璃微珠一般应进行表面处理以改善与聚合物的界面结合。

中空玻璃微珠除具有普通实心微珠的一些特性外，还具有密度低、热传导率低等优点，电绝缘、隔音性能也良好。但是，中空玻璃微珠壳体很薄，不耐剪切力，不适用于注射或挤出成形工艺。目前，中空玻璃微珠主要应用于热固性树脂为基体的复合材料，采用浸渍、注模、压塑等方法成形。中空玻璃微珠与不饱和聚酯复合可制成“合成木材”，具有质量轻、保温、隔音等特点。

11）木粉与果壳粉　木粉是由松树、杨树等木材，经机械粉碎、研磨而制成，一般多采用边角废料制造。木粉的细度为 50～100 目，主要用作酚醛、脲醛等树脂的填充剂。

果壳粉由核桃壳、椰子壳、花生壳等粉碎而成。填充于塑料之中，制品的耐水性比木粉要好。

用木粉或果壳粉填充塑料，可降低其密度，并使制品有木质感。但也会使力学性能下降，所以用量不宜过多

3.2　填料表面处理

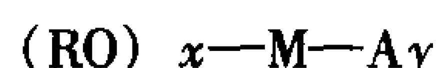
大多数填料，尤其是无机填料，因与树脂基体结构不同，极性相差很大，所有两者相容性不好，这就会直接影响到改性效果。提高填料与树脂相容性的最有效的方法是对填料表面进行处理。填料经表面处理后，可以很大幅度提高与树脂的相容性。

对填料的表面进行处理的方法简述如下。

3.2.1　偶联剂处理

偶联剂也称为表面处理剂，它是一种在无机材料与有机材料或不同有机材料之间，通过化学作用和物理作用，使两者相容性得到改善的一种小分子有机化合物。

偶联剂主要用于无机材料和有机材料混合体系中，有时也用于有机材料复合体系中，但比较少用。偶联剂的分子结构特点是含有两类特性不同的化学基团：一类是亲无机基团，另一类是亲有机基团，具体分子结构可以用下式表示：



$$(RO)\ x—M—Ay$$

RO 代表易进行水解或交换反应的短链烷氧基；M 代表中心原子，可以是硅、钛、铝等；A 代表与中心原子结合稳定的较长链亲有机基团，如酯基、长链烷氧基、磷酸酯酰基等。

用偶联剂对填料进行处理时，其两类基团分别通过化学反应或物理作用，一端与填料表面结合，另一端与树脂缠结或反应，使表面性质相差悬殊的填料与树脂之间能够较好地相容。

偶联剂的作用机理目前还没有一套较为完整的理论，下面介绍较为常见的。

1）化学键理论　该理论认为，偶联剂分子含有两种不同性质的基团，其中一种基团可与无机材料表面分子作用，形成化学键；而另一种基团可与有机材料（树脂）分子键合，从而在无机相与有机相之间起到桥梁和连接作用，使不相容两相达到相容。实际上，上述理论中偶联剂与两相的作用除形成化学键外，还有氢键及物理吸附等。化学键理论较好地解释了硅烷偶联剂对玻璃纤维复合体系的作用机理。

2）表面浸润理论　该理论的主要论点为液态偶联剂对无机填料的表面浸润性，促进了两者的相容性。如果无机填料被完全浸润，则树脂在两相界面上的物理吸附所产生的黏结强度，比树脂本身内聚能还要大。反之，如无机材料浸润不良，则导致相容性差。此理论较好地解释了热固性树脂与无机填料之间的复合。

3）变形层理论　为了缓和复合材料中树脂和填料两相在冷却时不同收缩率而产生的界面应力，希望在树脂与填料之间形成一个柔性变形层，使复合材料的韧性增大。而偶联剂可在树脂与填料之间形成上述的柔性变形层，起到松弛界面应力，阻止界面裂纹扩展的作用。

3.2.2　用表面活性剂处理

表面活性剂指极少数能显著改变物质表面或界面性质的物质。其分子结构特点也包括两个组成部分，其一是一个较长的非极性烃基，称为疏水基，另一个是一个较短的极性基，称为亲水基。

由于表面活性剂这种不对称的两亲分子结构特点，因此具有两个基本特性，一是很容易定向排列在物质表面或两相界面上，从而使表面或界面性质发生显著变化；二是表面活性剂在溶液中的溶解度，即以分子分散状态的浓度较低，在通常使用浓度下大部分以胶束（缔合体）状态存在。

表面活性剂的表（界）面张力、表面吸附、润湿、乳化、分散、悬浮等性能均与上述两个基本特性有直接或间接关系。例如表（界）面张力是指使液体表（界）面尽量缩小的力，使其具有在物质表面或界面上定向排列的强烈倾向，表（界）面张力明显下降，这是其最基本的作用机理。再如，表（界）面吸附的原因是表面活性剂的两亲分子结构使其具有在表（界）面上定向排列的强烈趋势，从而使其在表（界）面上的浓度要高于内部的浓度。如果表（界）面有一相为固体时，它可在固体表面吸附，从而达到提高添加剂相容性的目的。

3.3　改性作用及机理

填料在聚合物中的应用目的，随材料种类及用途的不同，有着相当大的差异。作为共同的目的，可概括为如下几点：降低其制品的成本；提高制品尺寸的稳定性、耐热性、硬度、耐候性；赋予屏蔽性。

除上述共性目的外，在个别场合使用填料还有着一些特定的目的，如改善黏度、流动性及其他加工性能；提高电性能、导热性、耐水、耐溶剂性；赋予抗黏黏性；增加胶黏性；改善力学强度；提高电镀性能；赋予印刷性；抑制树脂硬化时的发热、防止龟裂；赋予阻燃性等。

聚合物中使用填料有时为了达到上述某一目的，有时为了达到多种目的，一般说来，后者的场合居多。表1.3-10列示了主要填料对聚合物各种物性的影响，可供选择填料时参考。

表1.3-10　填料对聚合物物性的影响

填料种类	影响效果													
	耐药品性	耐热性	电绝缘性	冲击强度	拉伸强度	尺寸稳定性	刚性	硬度	润滑性	导电性	导热性	耐水性	加工性	聚合物类型
氧化铝	○	○				○								S/P
氢氧化铝			○				○					○	○	P
铝粉										○	○			S
石棉	○	○	○	○		○	○	○						S/P
青铜粉							○	○		○	○			S
碳酸钙		○				○	○	○					○	S/P
硅灰石	○	○	○	○		○	○	○				○	○	S/P
硅酸钙		○				○	○	○						S
炭黑		○				○	○			○	○		○	S/P
碳纤维										○	○			S
纤维素				○	○	○	○	○						S/P
α－纤维素			○		○	○								S
煤粉	○											○		S
棉纤维			○	○	○	○	○							S
玻璃纤维	○	○	○	○	○	○	○					○		S/P
石墨	○				○	○	○	○	○	○	○			S/P
黄麻纤维				○			○							S
高岭土	○	○				○	○	○	○			○	○	S/P
烧结陶土	○	○	○			○	○	○				○	○	S/P
云母	○	○	○			○	○	○	○			○		S/P
二硫化钼							○	○	○			○	○	P
尼龙纤维	○	○	○	○	○	○	○	○	○				○	S/P
丙烯酸类纤维	○	○	○	○	○	○	○	○				○	○	S/P
人造丝			○	○	○	○	○	○						S
二氧化硅（无定性）			○									○	○	S/P
滑石粉	○	○	○			○	○	○	○			○	○	S/P
木粉			○		○	○								S

注：S—热固性聚合物；P—热塑性聚合物；○表示有影响。

3.3.1　复合体系力学性能

1）拉伸强度　固体填料对复合材料物性最突出的影响是使复合材料变硬，亦即使弹性模量增加。由于填料要比聚合物的弹性模量大许多倍，所以复合材料的弹性模量随填充剂的浓度增大而增加。即不同填料与聚合物组成混合体系时，由于它们模量的不同，是决定复合材料模量的先决条件。一旦混合体系的组成确定，则填料的浓度与复合材料的弹性模量，就呈现一函数关系。当填料颗粒粒径大，分布窄时，其模量要比计算值低；但宽分布、高堆砌系数的细颗粒填料与理论计算值相近。对于具有取向性的填料，则在有利于取向方向对模量产生最大影响。

复合材料的拉伸强度，即是聚合物作为支撑张力负荷能力的量度。当填料的堆砌特性、粒径及界面黏合情况不同时，对拉伸强度也有着不同的影响。高浓度填充时，填料颗粒为最小厚度的聚合物膜所分割和均匀包覆。单位截面所含聚合物面积最小，支撑能力最小，因此高浓度填充的复合材料拉伸强度和断裂伸长率都很低。当填料颗粒用黏结剂或偶连剂处理后，聚合物为界面黏结力所强烈束缚，因此拉伸强度提高，但断裂伸长率下降。当用粒径极小，高堆砌系数且与聚合物有良好黏合力的填料时，可得到最大的增强效果。同样，当使用界面结合能力良好的可取向填料时，由于填料的取向排列，其强度可大大超过聚合物本身。

2）压缩强度　压缩强度仅适用于硬性材料，在一定程度上它与拉伸强度相似，但含义相反。对于硬性材料，形变很小，所以填料与基体的黏合以及最弱成分的内聚能将决定复合材料的压缩强度。可压缩的软性填料，如木粉及壳粉会降低压缩强度；而对硬性的固体填料则正相反。若各组分间的黏合强度等于或大于基体的内聚能强度时，则会使压缩强度显著提高。

3）抗蠕变性　填料使热塑性材料的剪切黏度增加。正如所期待的那样，对一定的应力和一定的时间间隔而言，填料使蠕变程度减小，即降低形变值。对于蠕变以及其他大多数综合效应，堆砌系数是一个决定性因素。颗粒堆砌系数决定自由基体的分量。因此可以预料，堆砌系数最大的填料，可使所得的复合材料具有最大的抗蠕变性能。

3.3.2　复合体系热性能

大多数固体填料（金属除外）都具有相近的比热容和热导率。因此，对复合材料热性能的主要影响来自于填料的体积。低密度填料的导热性极差，对模塑件的制造带来不良影响。在加工过程中，由于低密度填料的绝热作用，可导致较高的温差和较长的冷却时间。由于这种原因，在热固性聚合物中低密度的填料，一般使用高体积浓度以减少放热效应，或者与固体填料联合使用，以利于耗散放出的热量。

由于模量的增加，热变形温度一般有所提高。基体与填料之间高度黏合的体系，其热变形温度也有较大幅度的提高。

固体填料和低密度填料，总是使热膨胀系数下降，这具有重要的实际意义。事实上，各种聚合物基体都有很高的热膨胀系数，在温度变化时会发生扭曲和变形，从而限制了其与金属、陶瓷、砖石等低膨胀材料的连接和嵌合。

在热塑性聚合物中加入填料，由于提高了导热性可改进热密封和热焊接性能。磁性、高频和电感应焊接，需要在热塑性材料中加入磁敏感材料，以在界面产生热量。超声波焊接需要填料浓度限制在低值范围内，因为填料会阻碍或降低震动敏感性以及基体中热量的产生。对于与基体有高度黏合性的填料，这一点尤为重要。

3.3.3　复合体系的电性能

大多数聚合物具有优异的介电性能，而且远比填料的介电性能为好。对于某些具体的性质，用填料改性具有优点。对于介电常数，要求填料的介电常数小，这样在交变电场中电荷的积累就少。煅烧高岭土和熔融二氧化硅较合适，且最好是细颗粒。对浇铸料，则微玻璃球最适宜。

滑石粉，氧化铝和云母对介电强度和介电损耗有所改进。但大多数填料，除极端疏水的填料外，并不会显著地改变基体的介电强度和介电损耗。

体积电阻与介电强度相似，疏水性最大的填料最好。从潮湿条件下的 $10^9\ \Omega\cdot cm$ 开始，按照从最低值到最高值的次序，适用的填料为滑石粉、电气级云母和疏水二氧化硅。填料的电阻一般比聚合物低。

使用金属填料时，一般只能得到部分的导电性，因为金属颗粒为基体绝缘层所阻隔。若采用模压成形，则金属填料在热固性基体中的应用就受到了限制。

3.3.4 复合体系加工性能

通常，由于填料的加入，聚合物熔体黏度会增大，加工流动性会降低。当填充量较大时，这一现象尤为明显。可通过添加加工流动改性剂来改善加工流动性。

此外，一些硬度较高的填料对设备磨损较为严重，应予注意。

3.3.5 复合体系其他性能

由于填料品种多样，性能特点各异，从而为聚合物的各种改性提供了有效的途径。譬如，氢氧化铝等填料具有阻燃效果，中空玻璃微球可隔音隔热，陶土可提高电绝缘性，炭黑（特别是导电炭黑）可赋予填充体系一定的导电性等。

3.3.6 无机刚性粒子的增韧

随着超细粒子的制造技术，特别是纳米粒子研究的发展，近年来发展了一种新的增韧技术——刚性粒子增韧。关于无机刚性粒子对塑料基体增韧作用的研究已涉及诸多体系，并对增韧机理进行了探讨。

纳米级碳酸钙对 PVC 缺口冲击强度的影响如图 1.3-15 所示，图中还显示了平均粒径为 1 μm 的碳酸钙粒子对 PVC 的增韧作用。从图中可以看出，纳米级碳酸钙对 PVC 有明显由增韧作用，在纳米碳酸钙用量为 10% 时，缺口冲击强度为未改性的 PVC 的 3 倍。微米级碳酸钙对 PVC 也有增韧作用，但效果明显低于纳米级碳酸钙。

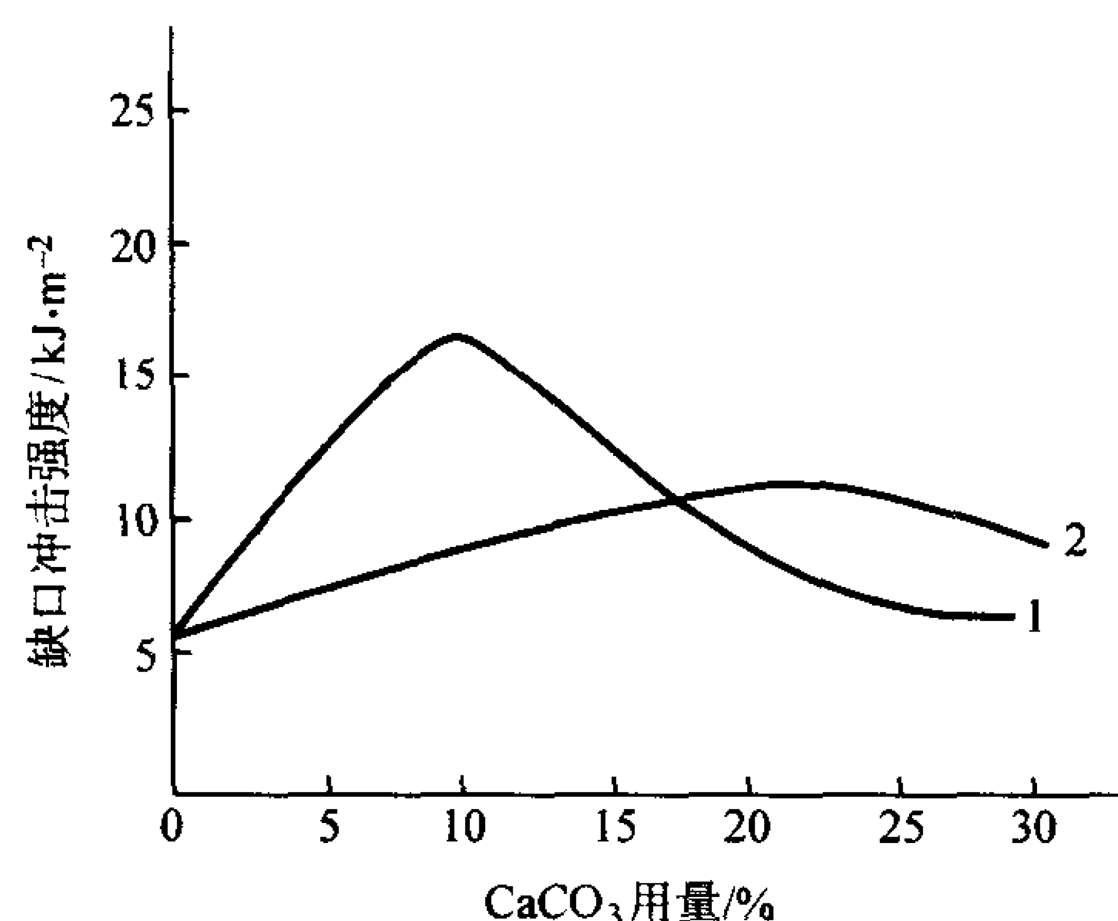


图 1.3-15 碳酸钙填充 PVC 的缺口冲击强度；
1—30 nm 碳酸钙填充体系；2—1 μm 碳酸钙填充体系

一般认为，无机刚性粒子的增韧机理为：随着粒子的细微化，比表面积增大，与塑料基体的界面也增大。当填充复合材料受到外力时，微小的刚性粒子可引发大量银纹，同时粒子之间的塑料基体也产生塑性变形，吸收冲击能量，达到增韧的效果。

为达到增韧的目的，有几个重要的条件。其一是粒子的粒径要小，纳米级粒子的增韧效果往往会优于微米级粒子。这是因为细小的粒子易于引发微小的银纹，且比表面积大，可引发大量的银纹。其二是刚性粒子之间的平均距离，也就是粒子之间的基体层厚度。这个厚度与增韧改性的效果密切相关。过厚或过薄都不利于增韧改性。当然，粒子之间的基体层厚度与填充剂的粒径和用量都有关系。在粒径固定不变的情况下，粒子之间的距离只取决于填充剂用量，适当的填充剂用量会使体系具有适当的基体层厚度，从而获得较好的增韧改性效果。其三，填料粒子应分散良好，这样才能充分发挥其增韧作用。

与有机刚性粒子的增韧类似，无机刚性粒子的增韧效果也与塑料基体的韧性密切相关。所以，如果先设法提高基体的韧性，再以无机刚性粒子增韧，可获得更好的增韧效果。将 PVC 与 ACR 共混体系中添加纳米级碳酸钙，其缺口冲击强度可达到 24 kJ/m^2，改性效果更为突出。

3.4 纤维增强复合材料

纤维增强复合材料，是以聚合物为基体，以纤维为增强材料制成的复合材料。复合材料综合了基体聚合物与纤维的性能，是具有优越性能和广泛用途的材料。复合材料的最大特点是复合后的材料性能优于各单一组分的性能。

纤维增强复合材料可按聚合物基体的不同分为塑料基体和橡胶基体。其中，塑料基体又可分为热固性塑料与热塑性塑料。用于增强的纤维的品种有玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等。其中，玻璃纤维增强复合材料是应用最广的纤维增强复合材料，占塑料基复合材料总量的 90% 以上。

3.4.1 纤维增强复合材料的特点

纤维填料大量地应用于各种增强塑料，如环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂与玻璃纤维或其织物复合的“玻璃钢”，以及短玻璃纤维增强热塑性塑料（FRTP）等。它们在力学强度和刚度、耐疲劳、耐蠕变及耐热性等方面，都得到相当可观的提高。表 1.3-11 和表 1.3-12 分别列出了几种纤维及其增强环氧树脂的性能。表 1.3-13 列有玻璃纤维增强的若干热塑性树脂的性能数据。由表可以看到，纤维增强塑料的性能胜过它的任一单个组分，且兼备单一组分的优点。既具有玻璃纤维的高的强度和刚度，又具有塑料的质轻和韧性，因而克服了单一组分的弱点。众所周知，玻璃属刚硬材料，且极脆，而塑料的刚度和强度差，但有比较高的抗断裂性能。这两个方面，对单一组分，通常是互相矛盾的；对复合材料，则可将其巧妙地结合在一起。

表 1.3-11 几种纤维的性能

纤维	型号	密度 /g·cm⁻³	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /GPa
玻璃纤维	S	2.5	48.0	0.84
硼纤维	—	2.5	20.6	4.1
碳纤维	Thone125	1.5	13.1	1.8
	Thone150	1.5	27.5	3.4

表 1.3-12 若干纤维增强环氧树脂的性能

纤维填料	树脂体积含量/%	密度 /g·cm⁻³	拉伸强度		弹性模量	
			强度 /MPa	比强度 /N·m·g⁻¹	模量 /GPa	比刚度 /kN·m·g⁻¹
无填料	100	1.20	82	69	3.5	2.9
S-玻璃纤维	35	2.05	179	873	52.4	25.6
硼纤维	35	2.05	2 210	1 080	249	121
碳纤维	35	1.50	550	368	27.7	18.5
石墨纤维	35	1.87	1 100	588	138	73.8

表 1.3-13 某些热塑性塑料以玻璃纤维增强前后的性能比较
（玻璃纤维的含量为 20% ~ 40% 质量比）

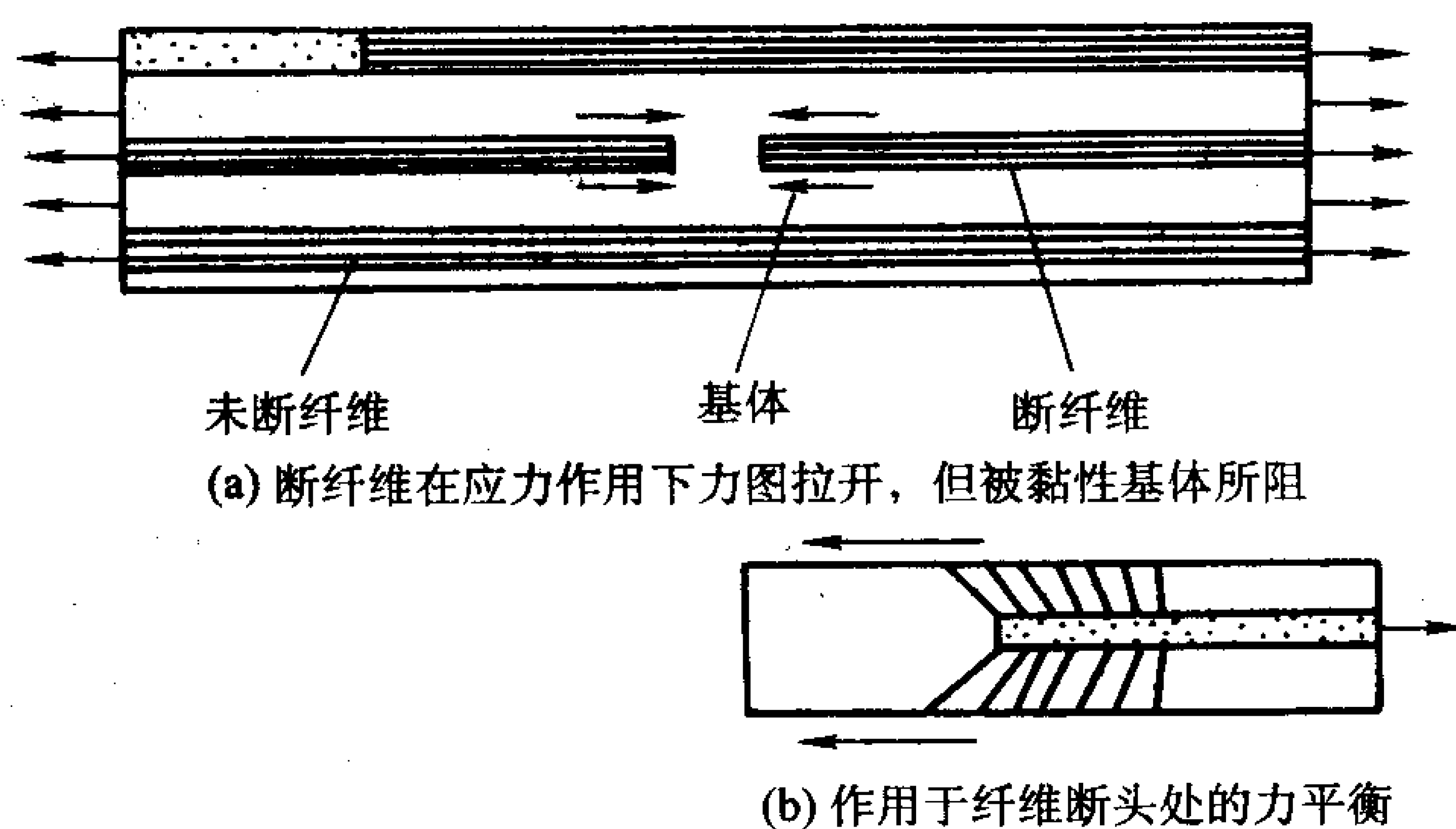
材料		拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	冲击强度/（缺口） /J·m⁻¹	弹性模量 /GPa	热变形温度 (182 Pa) /℃
聚乙烯	未增强	22.5	60	78.5	0.78	177
	增强	755	3.8	236	6.19	204

续表 1.3-12

材料		拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	冲击强度/(缺口) /J·m⁻¹	弹性模量 /GPa	热变形温度 (182 Pa) /℃
聚苯乙烯	未增强	57.5	2.0	15.7	2.75	180
	增强	960	1.1	131	8.34	190
聚碳酸酯	未增强	61.8	60～100	628	2.16	207～244
	增强	137	1.7	196～470	11.7	215～217
尼龙66	未增强	68.6	60	54	2.75	170～180
	增强	206	2.2	199	5.98～12.35	大于 245
聚甲醛	未增强	68.6	60	74.5	2.75	195
	增强	824	1.5	42	5.59	227

3.4.2 临界长度

纤维填充提高性能的原因是依靠其复合作用，利用纤维的高强度以承受应力，利用聚合物基体的塑性流动及其与纤维的黏结性以传递应力。在应力作用（与纤维方向平行）下，这种复合材料的特点是纤维的应变和基体树脂的应变基本相等。由于树脂基体的模量比玻璃纤维小很多，且易塑性屈服，因而当玻璃纤维和基体处在相同应变时，复合材料中纤维先断，紧靠断头的这部分纤维将不再承担负荷。然而，由于断头部分受到黏着它的基体的塑性流动的阻碍，拉断纤维的趋势被阻止，断纤维在稍离断头的未断部分，仍然与其周围未断纤维一样，承担相同的负荷，如图 1.3-16 所示。复合增强的另一原因是基体抑制裂纹的效应；柔软基体依靠切变作用使裂纹不沿垂直应力的方向发展而发生偏斜，导致断裂功有很大一部分用于反抗基体对纤维的黏着力，因此抗裂纹传播的能力大为提高。



(a) 断纤维在应力作用下力图拉开，但被黏性基体所阻

(b) 作用于纤维断头处的力平衡

图 1.3-16　纤维增强复合材料模拟模型

纤维增强复合材料中基体在断纤维的界面周围产生应力的结果表明，即使纤维全部都断了，复合作用原理仍然在起作用。这样，可用大量短纤维来代替贯穿整个材料的长纤维作增强材料。根据上述复合作用原理，可以确定短纤维的临界长度为：

$$l_e = \frac{\delta_{fy}}{2\tau_{my}} \times d \qquad (1.3\text{-}15)$$

式中，δ_{fy} 为纤维的拉伸屈服应力；τ_{my} 为基体的剪切屈服应力；d 为纤维的直径。

由此式看出，只有纤维的长度 $l \geqslant l_e$ 时，或 $l/d \geqslant l_e/d$ 时，基体才能将受到的拉应力传播到纤维上。实际上，纤维的长径比 l/d 远远大于 l_e/d，纤维的增强作用才可得到充分发挥。

3.4.3 影响因素

纤维增强材料的强度，由复合原理可知，应由增强材料纤维和基体树脂共同提供。在弹性范围内，含有单向短纤维（其长度 $l > l_e$ 时）的复合材料可承受的拉伸强度 δ_t 可表示为

$$\delta_t = \left(1 - \frac{l_e}{2l}\right)\delta_{fy} V_f + \sigma_m V_m \qquad (1.3\text{-}16)$$

式中，V_f 与 V_m 为增强纤维与基体在复合材料中所占体积含量，%；δ_{fy} 与 σ_m 为纤维和基体的屈服应力。

由式（1.3-16）推测，复合材料的拉伸强度正比于纤维的含量。图 1.3-17 为拉伸强度与纤维含量的实测值。由图可见，纤维含量达 30%～40%（质量分数）时强度达最大值，且与直线关系发生偏移。偏移的原因主要是玻璃纤维含量大，在成形加工时，纤维损伤多，使纤维变短，结果增强效果降低。

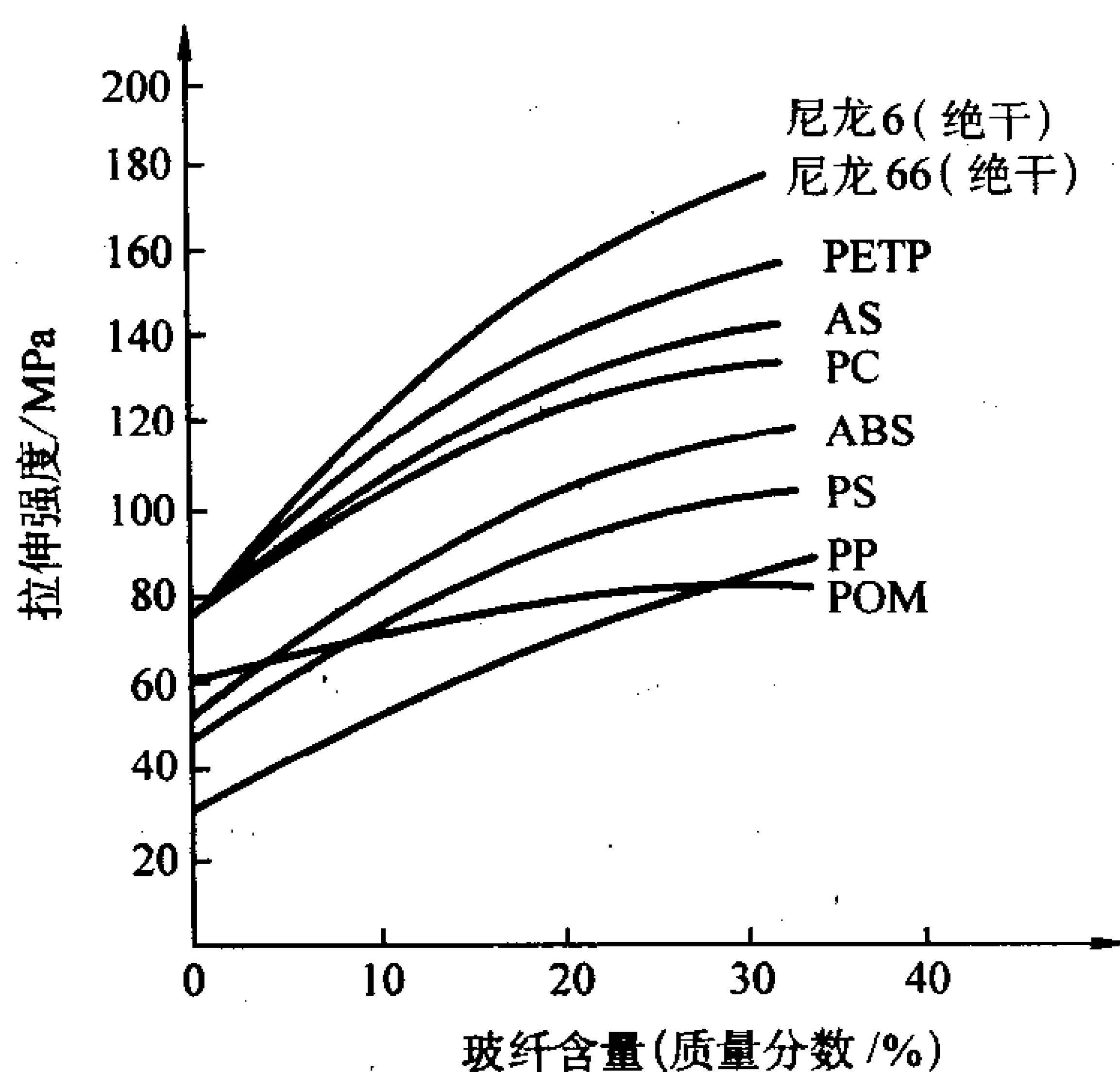


图 1.3-17　玻纤增强塑料拉伸强度与纤维含量的关系

复合材料的强度与纤维长度的关系，可由式（1.3-16）看出，拉伸强度随纤维长度的增加而增加。当 $l > l_e$ 时，拉伸强度实际上与纤维长度无关，则该式变为：

$$\sigma_t = \sigma_{fy} V_f + \sigma_m V_m \qquad (1.3\text{-}17)$$

图 1.3-18 表示这两者之间的实际关系。曲线的形状表明了上述趋向。

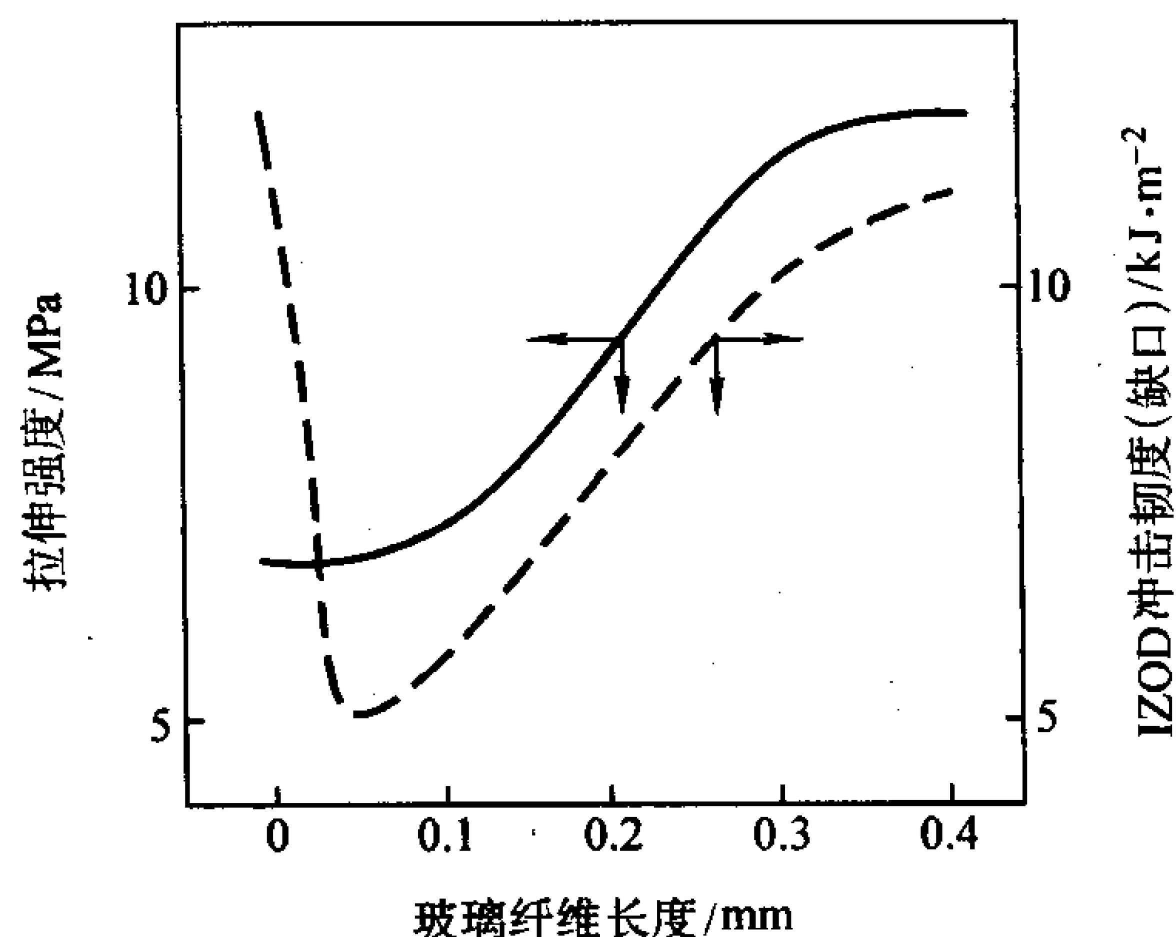


图 1.3-18　玻璃纤维（30%质量）PC 的强度与纤维长度的关系

纤维增强复合材料的模量，却与纤维长度关系不大，因为模量是由小应变范围内应力行为决定的。它与纤维含量的关系满足单纯混合法则：

$$E_t = E_f V_f + E_m V_m \qquad (1.3\text{-}18)$$

显然，由上可知，复合材料的模量与纤维含量成正比。

但实际上，纤维含量高于70%（体积）时，树脂含量少，不能起到良好的黏结作用，模量下降，如图1.3-19所示。考虑到拉伸强度与纤维含量的关系，实际使用中纤维用量大约在40%~70%之间变化。

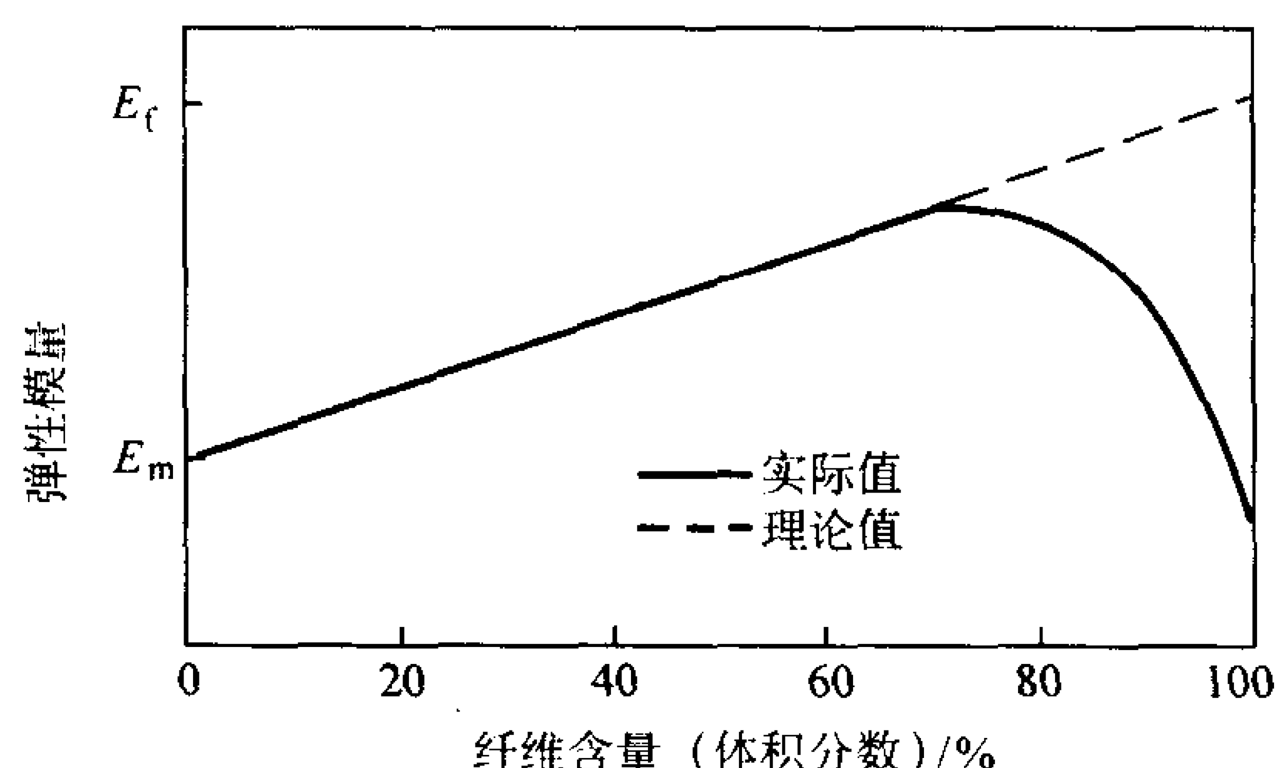


图1.3-19 纤维增强复合材料的模量与纤维含量之间的关系

此外，纤维增强复合材料的力学强度还与纤维本身的强度和模量有关。代表性的例子已列于表1.3-10。纤维增强复合材料具有高度的方向性，如单向排列的纤维，其复合材料抗拉而不抗剪切。因此，纤维的排列方向应符合受力的要求，如果做板材，应像胶合板一样，需把各个方向的排列的纤维层黏合起来，以提供各个方向的强度；如果做圆柱筒容器，根据计算，其径向应力为轴向应力的1倍，纤维应与长轴成54.75°缠绕。

最后，必须提及纤维与基体界面上之黏结性的影响。前面已谈到，复合材料发生应变时，基材与纤维的界面有剪切应力在起作用，当该剪切应力高于界面的黏结强度时，就会发生剪切破坏。因此，提高界面黏结强度十分重要。一般方法是，对增强材料用化学处理剂进行表面处理，或对塑料进行改性。

在许多情况下，塑料中使用不只是单一填料，可能使用多种材料组合，典型的例子为黏土与玻璃纤维的组合。黏土增加了体积，提高了压缩性能，而玻璃纤维则用来提高拉伸和抗弯性能。相对惰性的填料，也减小了热膨胀系数，在许多情况下提高了热导率。又如胶状二氧化硅，也经常加到玻璃纤维增强材料中，以提高其刚性，从而提高抗拉强度和模量。

4 化学改性

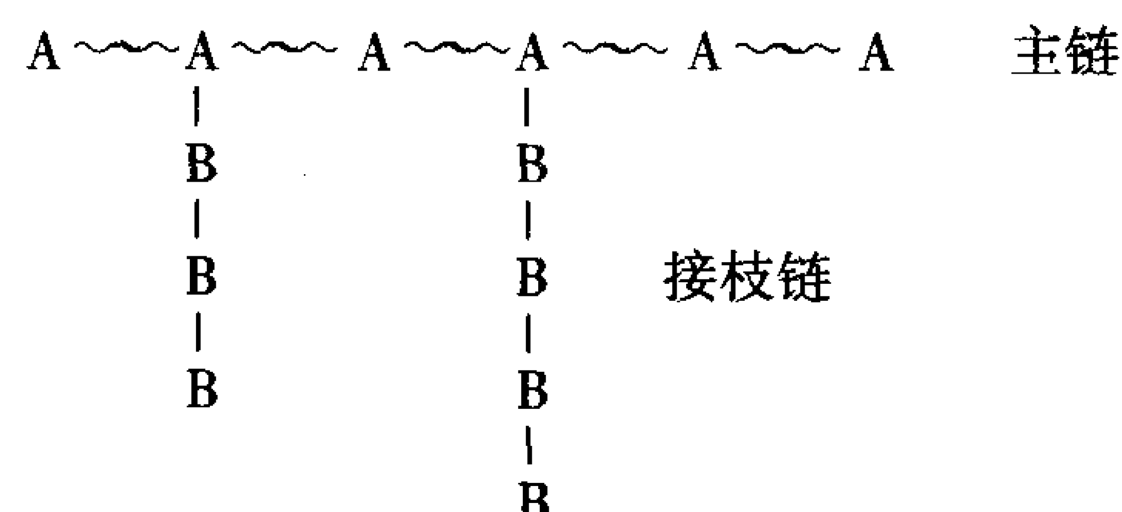
化学改性包括嵌段和接枝共聚、交联、互穿聚合物网络等。聚合物本身就是一种化学合成材料，因而也就易于通过化学的方法进行改性。化学改性的产生甚至比共混还要早，橡胶的交联就是一种早期的化学改性方法。

嵌段和接枝共聚的方法在聚合物改性中应用非常广泛。嵌段共聚物的成功范例之一是热塑性弹性体，它使人们获得了一种既能像塑料一样加工成形又具有橡胶般弹性的新型材料。这种新型材料又在与其他聚合物共混时显示非凡的效果。接枝共聚产物中，应用最为普遍的当属ABS，这种材料性能优异，价格适中，使它在诸多领域得到广泛应用。互穿网络聚合物（IPN）可以看作是一种用化学方法完成的共混。在IPN中，两种聚合物相互贯穿，形成两相连续的网络结构。这种材料具有广阔的应用前景。

材料的表面特性是材料最重要的特性之一。聚合物的表面改性方法是在最近几年逐步发展和完善起来的。因为在聚合物工业的发展过程中，不仅对高分子材料有较高的内在性能要求，而且对表面性能的要求也越来越高。诸如印刷、黏合、涂装、染色、电镀、防雾，都要求高分子材料有适当的表面性能。现在，表面改性已涉及到材料的化学、电学、光学、热学和力学等诸多性能，涵盖诸多学科的研究领域，成为聚合物改性中不可或缺一个组成部分。

4.1 接枝共聚改性

接枝共聚是高分子化学改性的主要方法之一。所谓接枝共聚是指在聚合物成分（主干或主链聚合物）存在下，通过化学键结合使一定的单体聚合在主干聚合物上的反应。接枝共聚物通常是在反应性的大分子存在下，将单体进行自由基、离子加成或开环聚合得到。其结构特征如下式：

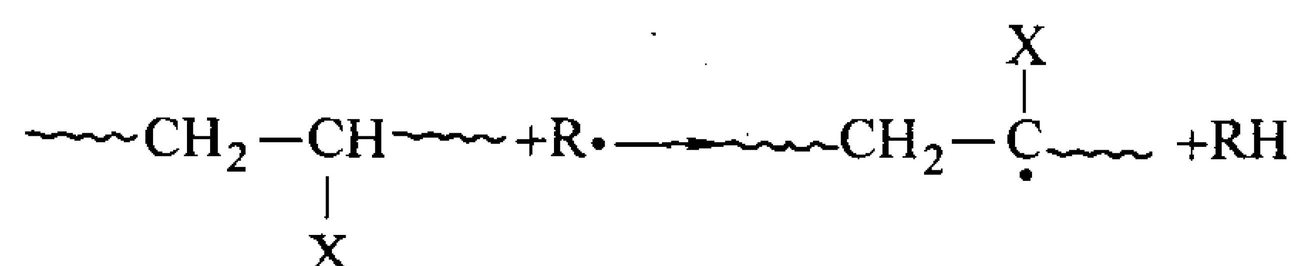


式中包括主链聚合物A和接枝在它上面的许多支链B。主链和接枝链的化学性质，以及将它们联结起来的方式可以有很大的变化范围。

4.1.1 接枝共聚方法

聚合物接枝共聚方法即高分子主链上产生接枝点的方法，通常有链转移接枝、化学接枝和辐射接枝等方法。

1）链转移接枝　利用引发剂产生的自由基使其与聚合物主链上的氢发生反应产生接枝点。例如



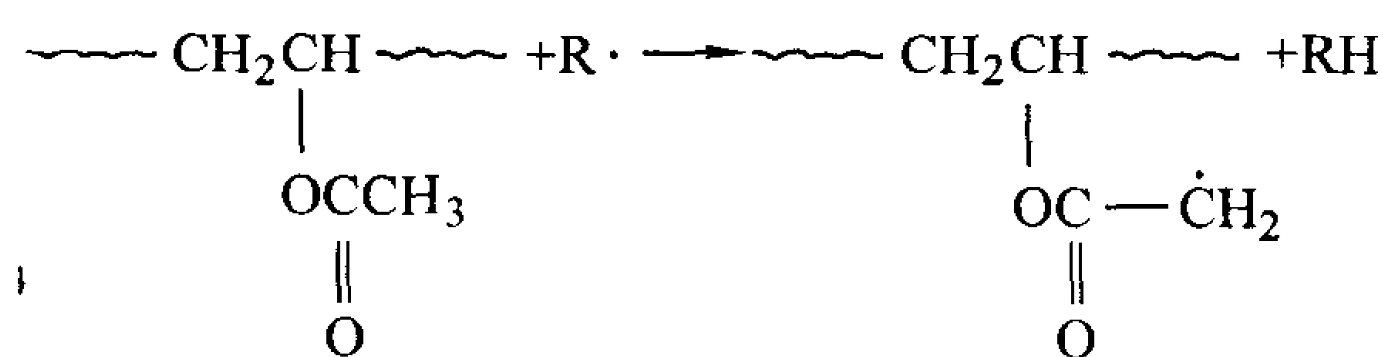
式中，R·是由引发剂产生的自由基。

在接枝共聚过程中，通常有三种聚合物混合物：未接枝的原聚合物、已接枝的聚合物及单体的自聚物或混合单体的共聚物。因此，在接枝共聚中需要考虑接枝效率问题，接枝效率可以用下式表示：

接枝效率＝已接枝单体质量/（已接枝单体质量＋接枝单体均聚物质量）×100%

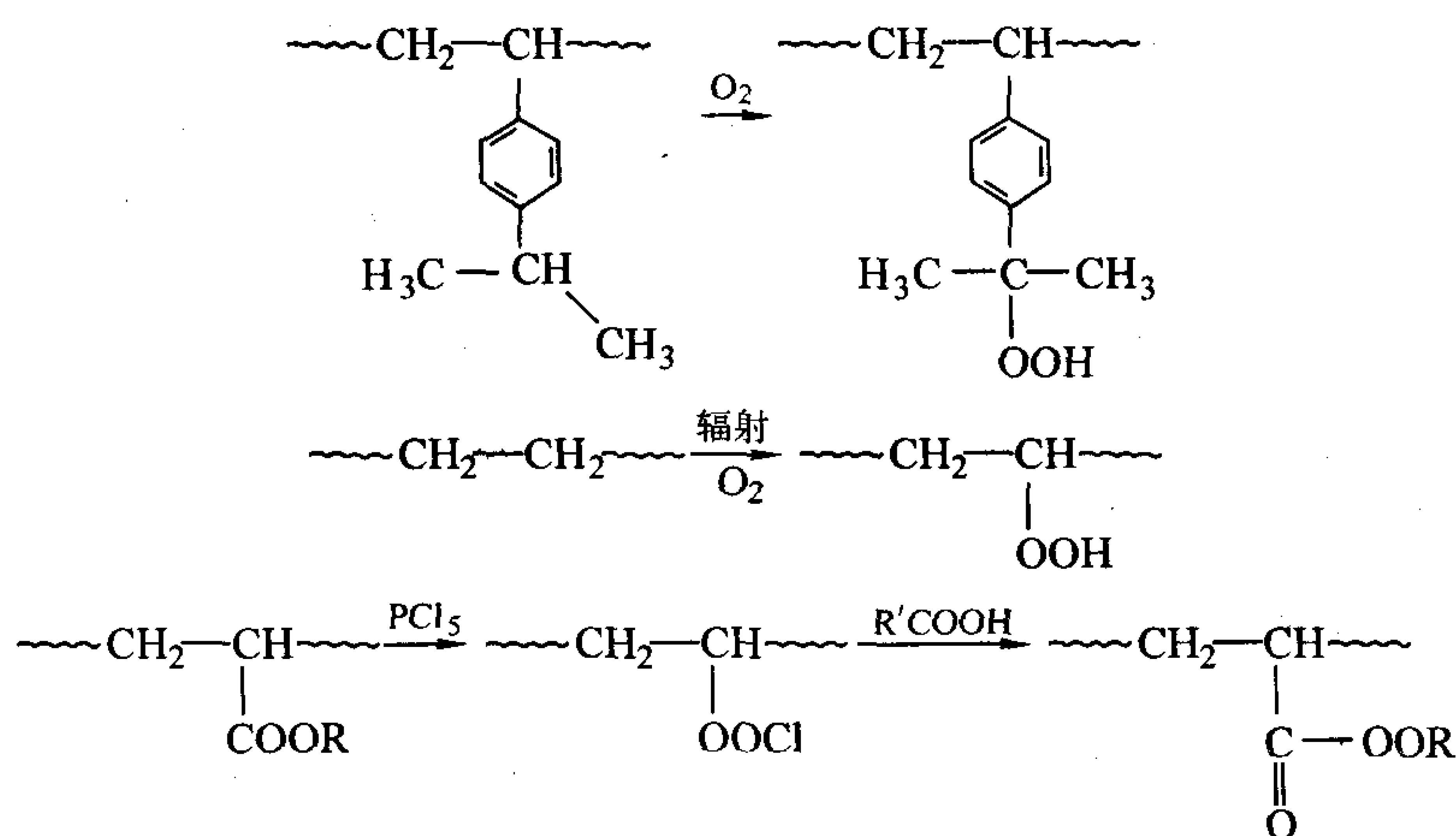
接枝效率的高低与接枝共聚物的性能有关。在链转移接枝中，影响接技效率的因素有很多，例如：引发剂、聚合物主链结构、单体种类、反应配比及反应条件等。一般认为，过氧化苯甲酰（BPO）的引发效率比偶氮二异丁腈（AIBN）好，原因是 $C_6H_5\cdot$ 比 $(CH_3)_2C—CN\cdot$ 活泼，更易获取主链上的H。

如果聚合物主链上同时有几种可被夺取的氢，则接枝点往往是在酯基的甲基上：

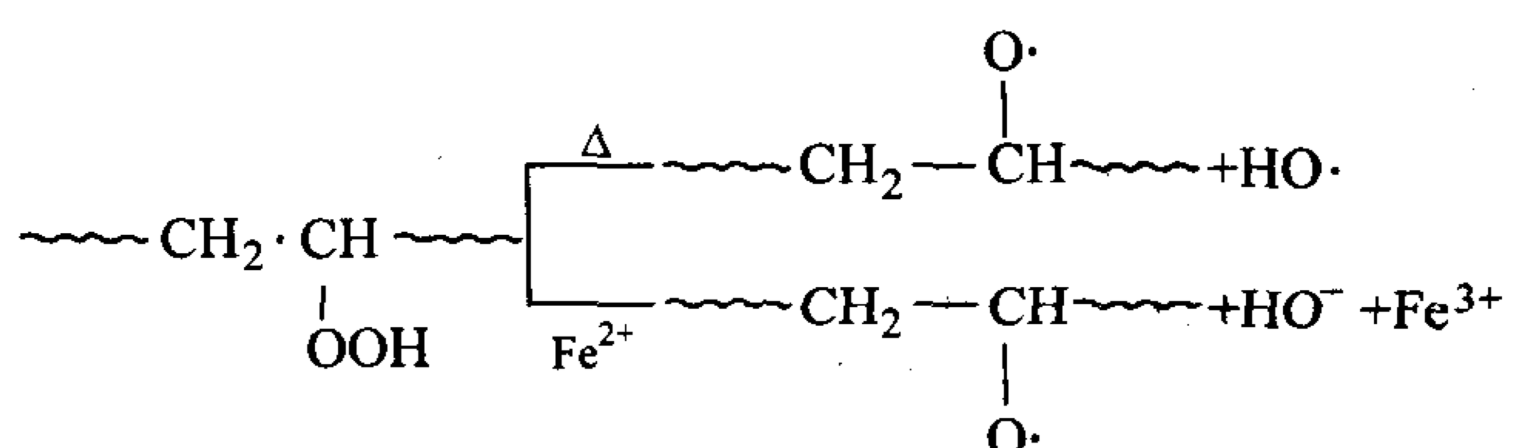


单体接枝对接枝效率的影响是容易发生聚合的单体也容易接枝。

2）化学接枝　这里的化学接枝是指用化学方法首先在聚合物的主干上导入易分解的活性基团，然后分解成自由基与单体进行接枝共聚。例如

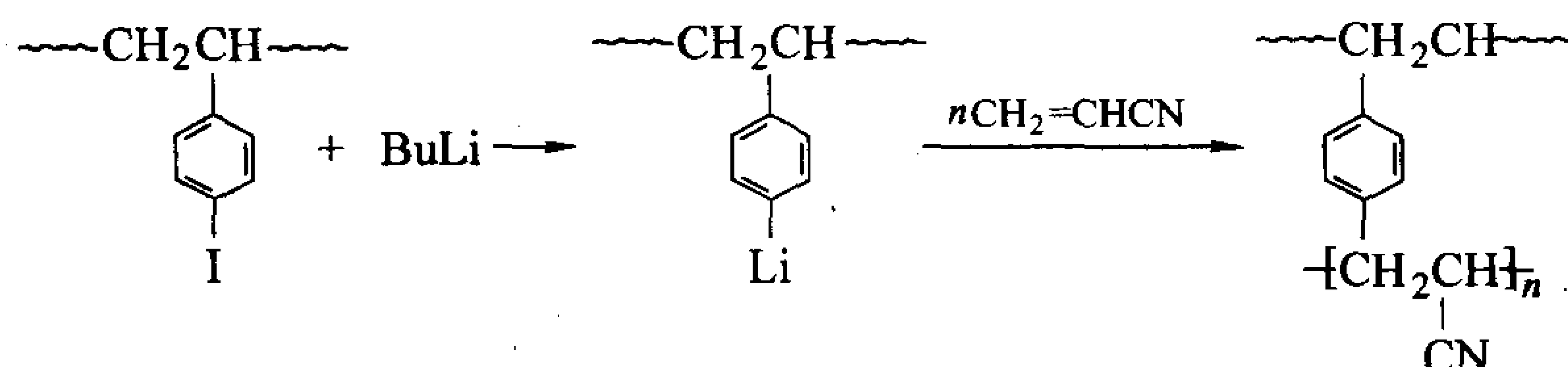


上述过氧化物分解产生两种自由基，产生的自由基位于主链上时是可以接枝的自由基，而产生 HO·和 RO·类的自由基时，这类自由基可引发单体自聚。为了提高接枝效率，需要除去这类自由基，可采用氧化还原体系除去，如



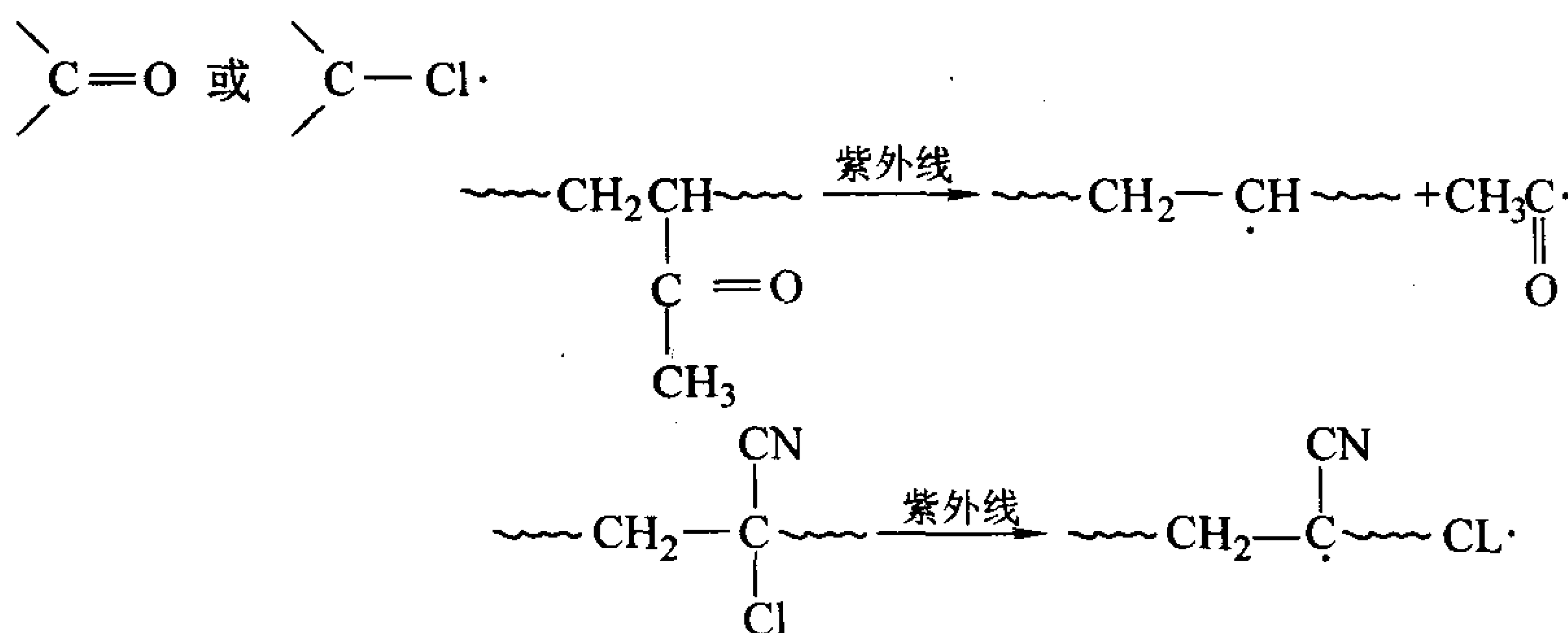
另外，也可以采用降低反应温度，提高单体和聚合物的浓度，减少主链上的空间位阻等提高接枝效率。

离子型聚合物也可实现化学法产生接枝点制备接枝共聚物，例如



3）辐射接枝　利用辐射能使聚合物产生自由基型的接枝点与单体进行共聚。辐射接枝有直接辐射法和预辐射法两种。

直接辐射法是将聚合物和单体在辐射前混合在一起，共同进行辐射。常用的辐射源为紫外线，主链聚合物是那些容易受紫外线激发产生自由基的结构，如侧链含有



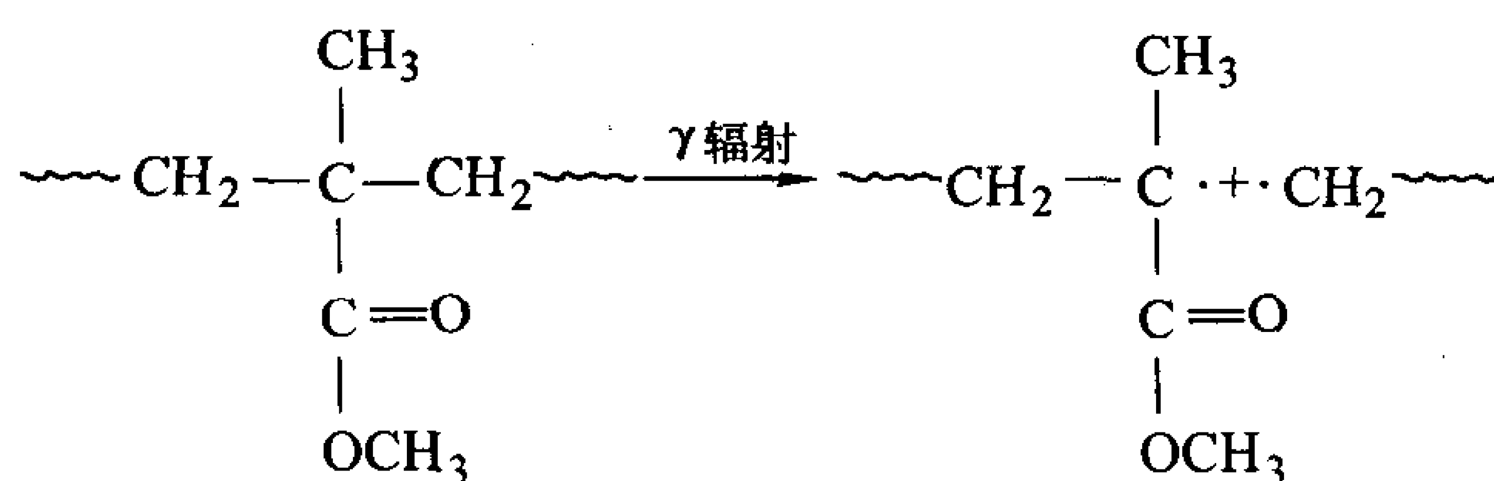
加入光敏剂如二苯甲酮可提高接枝效率，但在生成接枝共聚物的同时也生成均聚物。

预辐射法是先辐照聚合物，使之产生捕集型自由基，再用乙烯单体继续对已辐照过的聚合物进行处理，得到接枝共聚物。预辐射法所用的辐射源为高能量 γ 射线。在无氧的情况下，γ 辐照有两种主要作用：

① 聚合物无规地失去侧基或氢原子，产生自由基



② 主链断裂，产生自由基



在接枝反应中，第二种情况是不希望发生的反应，为此，要求辐射的剂量必须控制在一定的范围内，但因此也会导致聚合物产生的自由基减少。总之，预辐射法产生的接枝

点较少，但是其接枝效率较高，在该体系中，很少产生均聚物。

4.1.2 接枝共聚物性能与应用

采用接技聚合对聚合物改性的主要优点在于；接枝共聚物这种杂交类型不同于共混物，它是单一的化合物，可以发挥每一个组分的特征性质，而不是它们的平均性质。接枝共聚物的形态结构很大程度上依赖于接枝链和主链的体积分数。而较高浓度的组分通常形成连续相，对共聚物的物理性质影响较大，当两个组分的浓度相等时，相的连续性急剧地随着试样的制备条件而变化，这种效应首先是在甲基丙烯酸甲酯接枝到天然橡胶上的两相共聚物中观察到的。

接技共聚物存在着两相形态，还反映在它们的热转变行为上。与物理共混物相似，这些接枝共聚物表现出两个不同的玻璃化转变温度，所不同的是由于接技共聚物的链段间是以化学键相连的，所以在形态上具有更精细的结构。如果不混杂有均聚物，则其无定型体系应有良好的光学透明性。

接枝共聚物的一个主要特性是：容易和它们相应的均聚物共混。这一特性在刚性体和弹性体方面都已获得应用。如用苯乙烯-丁二烯接枝共聚物改性聚苯乙烯的冲击性能：均聚物 PS 具有较好的着色性、表面装饰性，抗辐射性好，电性能优良，具有较高的刚性、表面硬度和光泽度。但是其冲击性能和韧性差，限制了其作为电器制品等领域的应用，而将苯乙烯单体与 PB 进行接枝共聚反应，得到接技共聚物，其韧性得到明显改善，具有较高的冲击强度。接枝共聚物 HIPS 的冲击强度和伸长率增加，获得了较高的冲击性能，但是，需要指出的是冲击型 PS 的拉伸强度不如 PS。将接枝共聚物用于物理共混中可作为增容剂起到增容作用。

4.2 嵌段共聚改性

嵌段共聚可以看成是接枝共聚的特例，其接枝点位于聚合物主链上。嵌段共聚物指的是聚合物主链上至少具有两种以上单体聚合而成的以末端相连的长序列（链段）组合成的共聚物。

4.2.1 嵌段共聚方法

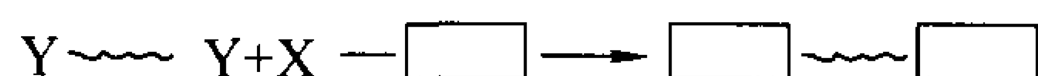
嵌段共聚物常用的制备方法有两种：活性加成聚合及缩聚。

1）加成聚合法



其中 * ~ ~ * 是带有活性端基的聚合物 A 单体

2）缩聚法



带有官能团的聚合物 A　带有官能团的聚合物 B



以上两种方法具备制备嵌段共聚物的三个特点：①活性位置和浓度已知，②受均聚物污染程度最小，③链段的长度和排列位置可以控制。活性加成聚合法可以得到三种嵌段共聚物物结构：A_m-B_n 型、A_m-B_n-A_m 型及（-A_m-B_n-）n 型，而缩聚法只能得到（-A_m-B_n-）n 型嵌段共聚物。活性加成聚合比缩聚体系更容易获得长嵌段和窄分子量分布。其原因是在体系中用的高分子量齐聚物末端基团浓度太低、相对分子质量呈高斯分布、对杂质的敏感度比活性加成聚合物方法小等。

A_m-B_n 型、A_m-B_n-A_m 型序列结构主要通过阴离子活性聚合制备，（-A_m-B_n-）n 结构则常通过缩聚法制备。

4.2.2 嵌段共聚物性能

链段序列结构对嵌段共聚物的弹性行为、熔体流变性和刚性材料的韧性等有很大的影响。而热转变性能、耐化学性、稳定性、电性能及透过性等仅与链段的化学性质有关，与链段的序列结构基本无关。

嵌段共聚物在微观尺度范围内分为两相，呈微相分离结构，这种微区（10 ~ 100 nm）与那些能观察到的不相容聚合物混合物的区域（大于 10^3 nm）相比小很多，使其表现出超分子结构行为。

1）热性能　嵌段共聚物的模量-温度关系与无规共聚物的模量温度关系有本质的不同，如图 1.3-20 所示。

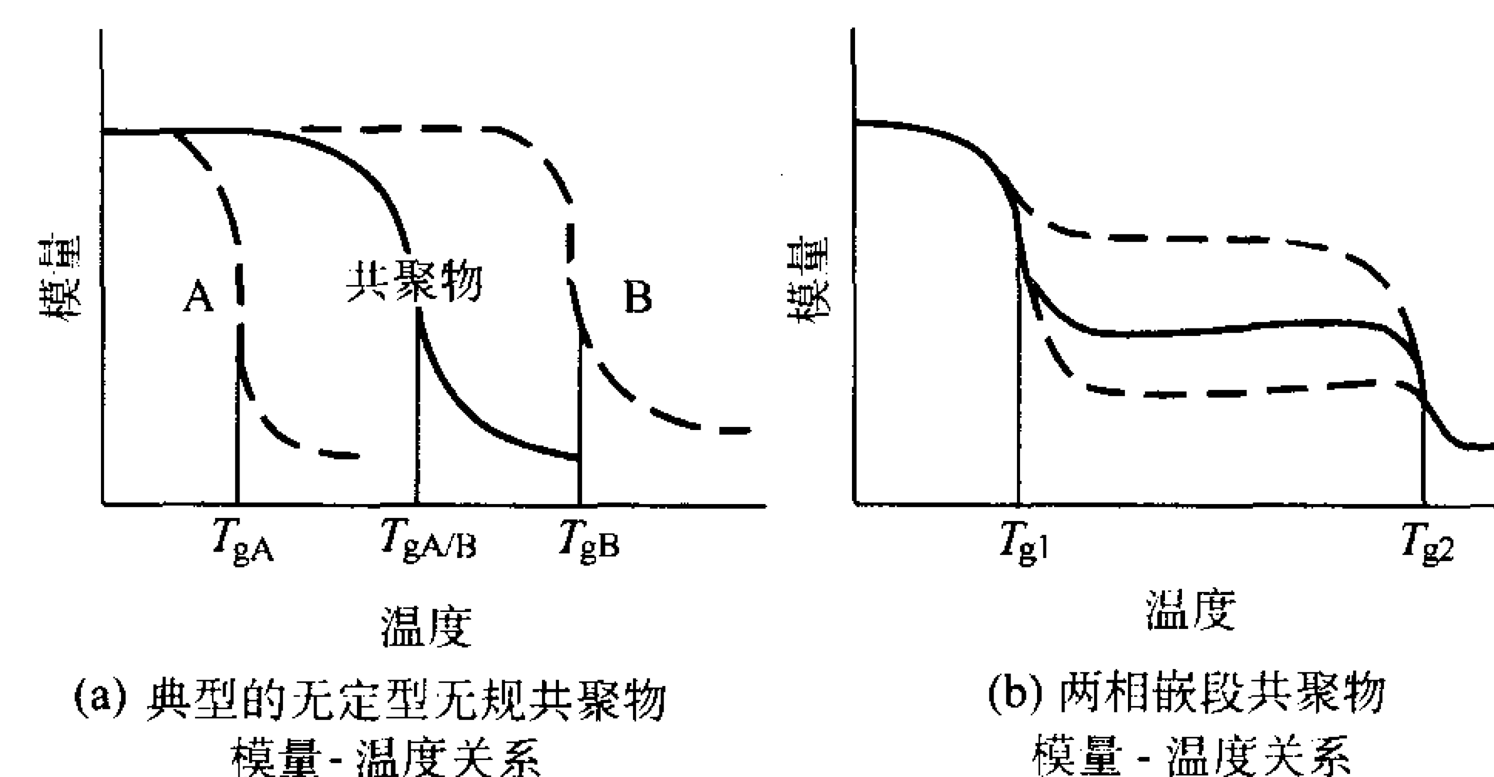


图 1.3-20　共聚物模量与温度的关系

从单体 A 和 B 得到的无规共聚物的模量温度关系介乎均聚物 A 和均聚物 B 之间。同时只有一个玻璃化温度（T_g）处于两均聚物的 T_g 温度之间。无规共聚物的 T_g 位置与 A 和 B 两单体的质量分数有关。单相嵌段共聚物中的两嵌段高度相容时，模量温度关系与无规共聚物相似。但是，两相嵌段共聚物保持了两种嵌段固有的性质，所以明显有两个玻璃化温度。在两个 T_g 数值之间，有一个模量平台部分。这平台的平坦程度取决于相分离的程度。相分离越完善则模量对温度的敏感性越低。某些高度相分离的嵌段共聚物体系与理想的情况十分接近。然而，与前面所述无规共聚物的行为相反，两相体系种的两个 T_g 值与其两嵌段含量没有显著关系。两模量平台的位置却与两嵌段含量有关。

2）加工性能　这里的加工性能是指通过溶液浇注或熔融方法将材料变为有用形状的性能。嵌段共聚物在溶液加工方面没有什么特殊的问题。然而，无定形的两相嵌段共聚物的熔体加工，一般比分子量大小差不多的均聚物、无规共聚物或单相嵌段共聚物的加工要困难些。这是由于两相嵌段共聚物在熔融时仍然部分地保留了两相形态，因而有不寻常的流变性质。高熔体黏度和弹性，常常需要用较高的加工温度和较高的压力。所需的高温常常会达到甚至超过此共聚物的热稳定限度。再者，嵌段共聚物在成形时极容易出现严重的熔体破裂。这种破裂现象反映了这种材料的高弹性和高黏性，使得熔体破裂在很低的剪切速度下就可能出现。

3）力学性能　根据室温模量可把嵌段共聚物分为两类，刚性嵌段共聚物和弹性嵌段共聚物。刚性嵌段共聚物由两个硬嵌段或一个硬嵌段与一个短的软嵌段组成。硬嵌段的定义是 T_g 或 T_m 在室温以上的嵌段。软嵌段的定义是 T_g（也可以是 T_m）在室温以下的嵌段。弹性嵌段共聚物一般含有一个软嵌段与一个短的硬嵌段。嵌段共聚物也有可能含有两种软嵌段，但这在力学性能上并没有显著的优点。

由两种硬嵌段组成的刚性嵌段共聚物，它们的抗蠕变或抗应力松弛等力学性能优异（例如酯族－芳族聚酰胺嵌段共聚物），而且由于高度的相分散和良好的相间的黏着力，使得硬－硬嵌段共聚物的嵌段固有的延展性得以保留。相比之下，没有这种结构特点的两种有延伸性均聚物的共混物常常是脆的。

脆性的刚性聚合物通过与小部分软嵌段组成嵌段共聚物，在韧性方面得到很大改善。这是由于此体系中的两相特性和软嵌段的低转变温度的缘故。属于这种体系的有：含聚苯乙烯为主的线形或星形 A-B-A 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

形态结构类型在决定弹性嵌段共聚物的力学性能上极其重要。A-B 型形态结构与无规共聚物弹性体相比，在力学性能上没有显著改善。A-B 嵌段共聚物和无规共聚物都必须用化学交联或硫化来得到良好的性能。然而，具有 A-B-A 型（线形或星型）或两个 A-时的形态结构的弹性共聚物具有十分独特的性能。苯乙烯-丁二烯（A-B）和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（A-B-A）嵌段共聚物可以很好地说明这两种类型在性能方面的不同。这种类型的共聚物同时具有交联橡胶的力学性能，以及线形热塑性聚合物的加工性能。

4）耐化学性　嵌段共聚物的耐化学性能和耐应力开裂与它们同组分的均聚物相比不会更好。然而，嵌段共聚物中含有耐化学能力好的嵌段与耐化学能力差的嵌段时，则可以达到相当程度的耐化学能力而不损失其延性。但由均聚物制成的共混物，由于它们之间严重不相容性和相与相之间黏结力差而变得很脆。显然，结晶嵌段和强氢键嵌段最适于提高嵌段共聚物的耐化学性能。此种方法在刚性嵌段共聚物中或弹性嵌段共聚物中都可以用。典型的例子如：聚砜－尼龙 6 刚件嵌段共聚物和聚（对苯二甲酸丁二酯）－聚（四亚甲基醚）弹性嵌段共聚物。结晶性硬段所占的体积分数是决定耐化学能力大小的重要因素。

5）水解稳定性　一般决定于某些化学键，在均聚物或小分子中的水解稳定性比嵌段共聚物的小，两相的有机硅嵌段共聚物即是一个例子。其嵌段由══ Si—O—C ══连接起来，这个链在嵌段共聚中的稳定性好的原因有三个方面：①链段的空间位阻；②在聚合物主链上的浓度低：③硅氧烷嵌段的疏水性。

6）增容性能　两相嵌段共聚物有一个特性，就是可以与其嵌段组分相同的均聚物部分相容。这种现象可用来制备均聚物与嵌段共聚物的共混物。由于相间黏附力好和分散均匀，其共混物有很好的力学相容性。由于嵌段共聚物的第二链段的性质不同，完全相容是不可能的。这种部分相容性很有实用价值，比如均聚物通过与弹性嵌段共聚物共混以改善其冲击性能。此外，部分相容物共混，可改善均聚物化学稳定性。还可以用于改善弹性体的加工性能。

两相嵌段共聚物也有一定的能力使相应的一对均聚物通过乳化或类胶束效应使之部分相容，无论是溶液或固态，都可形成这种共混。当嵌段的相对分子质量比均聚物的相对分子质量高时，效果最佳。

4.3 互穿网络聚合物

互穿网络聚合物（IPN）作为聚合物共混物与复合的重要手段，可看作是以化学方法来实现聚合物物理共混的一种新技术。近年来无论是在理论上还是实践上的发展都十分迅速，已形成聚合物共混与复合的一个独立分支，在聚合物改性的实践中已占有重要地位。

IPN 技术的出现可追溯到 1951 年，当时，Staudinger 等合成了以甲基丙烯酸甲酯为基材的半-IPN 作具有光滑表面的塑料。IPN 这一名称则是 Millar 于 1960 年提出的。此后，Frisch、Sperling 等进行了系统的研究工作。至 20 世纪 80 年代，IPN 已进入了工业规模的应用阶段。

互穿网络聚合物是两种或两种以上交联聚合物相互贯穿而形成的交织聚合物网络。它可看作是一种特殊形式的聚合物共混物。从制备方法上，它接近于接枝共聚，从相间有无化学结合考虑，则接近于机械共混法。因此可把 IPN 视为用化学方法实现的机械共混物。

4.3.1 IPN 的分类

按制备方法分类，IPN 可分为分步 IPN、同步 IPN（SIN）、胶乳 IPN（LIPN）。

1）分步 IPN　分步 IPN 常简称 IPN。它是先合成交联的聚合物 1，再用含有引发剂和交联剂的单体 2 使之溶胀，然后使单体 2 就地聚合而制得。由于最先合成的 IPN 是以弹性体为聚合物 1，塑料为聚合物 2，因此当以塑料为聚合物 1，而以弹性体为聚合物 2 时就称为逆－IPN。

若构成 IPN 的两种聚合物成分都是交联的，则称为完全 IPN，若只有一种聚合物是交联的，另一种聚合物是线型的，则称为半－IPN。

2）同步 IPN　在互穿网络聚合物中，两种聚合物成分是同时生成的，不分先后次序。其制备方法是，将两种单体混溶在一起，使两者以互不干扰的方式各自聚合物并交联。当一种单体进行加聚而另一种单体进行缩聚时即可达到此目的。

3）胶乳 IPN　用本体法合成的 IPN、SIN 为热固性材料，难于成形加工。这可采用乳液聚合的方法加以克服。胶乳 IPN 就是用乳液聚合的方法制得的 IPN。将交联的聚合物 1 作为种子胶乳，加入单体 2、交联剂和引发剂，使单体 2 在种子乳胶粒表面进行聚合和交联，如此制得的 IPN 具有核壳结构。因为互穿网络仅限于各个乳胶粒范围之内，所以也称为微观 IPN。

4）互穿网络弹性体（IEN）　由两种线型弹性体胶乳聚合在一起，再进行凝聚、交联，如此制得的 IPN 称为互穿网络弹性体。IEN 中聚合物网络之间并无真正的相互贯穿，其结构介于机械共混物和 IPN 之间。

4.3.2 互穿网络聚合物的结构形态

互穿网络聚合物的形态结构系指相分离程度，相的连续性程度及相互贯穿的程度，相畴（微区结构）的形状、尺寸等。IPN 的形态结构决定于化学组成、合成方法等因素。IPN 的物理及力学性能与形态结构密切相关。所以 IPN 形态结构的研究在理论上和实际应用上都十分重要。

（1）形态结构的基本特点

各种 IPN 的形态结构存在一些共同的基本特点，归纳起来有以下几点。

1）多数 IPN 是复相材料　甚至由均聚网络形成的 IPN 也表现一定程度的复相结构。IPN 相分离的程度主要取决于组分间的混溶性，但与制备方法、反应条件也有密切关系。IPN 的合成机理决定了在无真正热力学混溶情况下的“强迫混溶性”。因此与相应的机械共混物相比，组分间混合均匀，界面黏结力也较强。

2）大多数 IPN 具有细胞状结构　胞壁主要由聚合物 1 构成，胞体则主要由聚合物 2 构成。一般而言，胞壁是两种聚合物网络相互贯穿的主要场所。有时胞体内也会含有聚合物所组成的更小的胞体。

3）具有明显的界面层　与一般的聚合物共混物相比，IPN 具有更明显的界面层，对体系的性能影响更突出。

4）在 IPN 中，网络之间的相互贯穿仅发生于超分子水平，并非真正的分子水平的相互贯穿。第一网络在宏观上是连续的，而第二相也可以通过精细结构而相互连接。因此，一般而言，IPN 具有两相连续的形态结构。当然，两个相的连续程度可以有所不同。

（2）影响形态结构的因素

各种不同的 IPN 其形态结构也有所不同。两相的连续性、相畴尺寸、相互贯穿的情况等，主要决定于两种聚合物组分的混溶性、交联密度、聚合方法以及组成比等因素。

1）混溶性　两种聚合物组分之间的混溶性越好，分子

级的相互贯穿增加，因而IPN的相畴就随之越小。当两种聚合物组分间有接枝反应或形成氢键之类的强次价键时，混溶性提高，相畴减小。

2）交联密度　随着聚合物1交联密度增加，IPN的相畴尺寸减小。这是由于聚合物1的交联密度增加时，聚合物2的相分离空间减小的原因。从另一个意思讲，交联密度增加时，链的咬合程度提高，增加了组分之间的混溶性。但是聚合物2的交联密度，对相畴尺寸无明显的影响。

3）组成比　组成比的影响与IPN的类型有关。对于半-IPN，一般随第二组分含量的增大，相畴尺寸增大。对于SIN，当组成比改变时会发生相的逆转。根据对IPN PU/PUA的研究，相畴尺寸及其分布与组成的关系是非单调的。在中等组成范围内，相畴尺寸及其分散性最大。

4）聚合方法及反应条件　对于分步IPN，形态结构主要受聚合物1支配，聚合物1具有较大的连续性。当聚合次序改变时，两相的连续性及相畴的大小也随之改变。对于SIN，当两种单体的聚合速率基本相同时，含量较大的组分一般具有较大的连续性。一般说来，当两种聚合物网络同时到达凝聚点时，产生的相畴最小。这是由于两种网络的同时形成限制了分子运动，使每一组分的分子都不能聚集成大的相畴。压力对形成IPN形态的影响是：在高压下进行反应可以显著提高组分之间的混溶性，使相畴尺寸大幅度下降。这是由于压力增大使组分间的混溶性提高。

4.3.3 互穿网络聚合物的应用

1）IPN弹性体的应用　将含硫EPDM分散在聚烯烃中，同传统的热塑性聚烯烃弹性体比较，发现前者的物理性能有所改善；FU/聚酯形成的IPN，其物理性能优良，尤其是其冲击性能得到了显著的改善。

2）有机硅树脂/热塑性聚合物IEPN　有机硅树脂/热塑性聚合物IPN是美国于1983年以Rimplast商标投向市场的新材料，所用的热塑性聚合物为热塑性聚氨脂（TPU）、尼龙等，基体为尼龙的有机硅树脂/尼龙体系属于半IPN，而有机硅树脂/TPU则为完全IPN，它们所形成的互穿聚合物网络，既保持了基体聚合物的性质，同时由于硅橡胶的介入，又具备摩擦系数小、较好的电性能以及较高弹性回复能力的特点。

在这种互穿聚合物网络中，TPU的IPN化程度对其力学性能有很大影响。当TPU中含19%的IPN结构，具有较高的力学性能，模量、拉伸强度都随IPN化程度增加而增大，压缩永久变形及断裂伸长率减小。纯的TPU物性低于IPN化的TPU物性。

4.4 交联改性

交联也是一种化学改性方法，它与共聚及接枝等化学改性方法相比，操作更为简单，并可在聚合物加工过程中实现成形和交联改性同步，因而应用很普遍。

所谓交联是指聚合物大分子链在某种外界因素影响下产生可反应自由基或官能团，从而在大分子链之间形成新的化学键，使线型结构聚合物形成不同程度网状结构聚合物的过程。可引发交联的外界因素为不同形式的能源，具体有光、热及辐射等。不同形式的交联方式需要的能源不同，辐射交联需要辐射能量，而化学交联则需要热能量。

就化学反应而言，交联与降解是一对互相可逆的反应。在上述所提及的外界因素作用下，有的聚合物会自动发生交联反应，如PE、PP、PS、PVC、PVA及PAN等；但有些聚合物则有自动发生降解反应的倾向，如聚四氟乙烯、聚异丁烯、PMMA。这就要求在实施交联反应时需对有降解倾向的聚合物采取一定措施，防止降解反应发生并使之转变为交联反应。

对于具体的交联反应过程，依不同的外界能源及交联方法不同，而采取不同的反应方式。如辐射交联、过氧化物交联及光交联等则为自由基链式反应，而硅烷交联等则主要为官能团之间缩聚反应。下面介绍几种交联改性方法。

4.4.1 聚合物有机过氧化物交联改性

塑料过氧化物交联是指过氧化物交联剂在一定温度下分解产生自由基，引发聚合物大分子之间发生化学反应，在大分子链之间形成化学键，从而形成网状体型结构的过程。

用有机过氧化物交联聚合物是一项广泛的应用技术。用这种方法，在保持物质原有特性的同时，可使橡胶胶料转变成弹性体，通过交联大大提高了热塑性材料的性能。

与其它方法相比，使用有机过氧化物进行交联，不仅使聚合物物理和化学性能大为提高，还使其具有一些特殊的优点，如良好的耐高温性能是最显著的特点之一。但是，在使用这些有机过氧化物时也存在一些缺点，其中有机过氧化物分解时所形成的物质具有明显的气味，还会使胶料出现喷霜现象，或者在某些溶剂中被浸出。

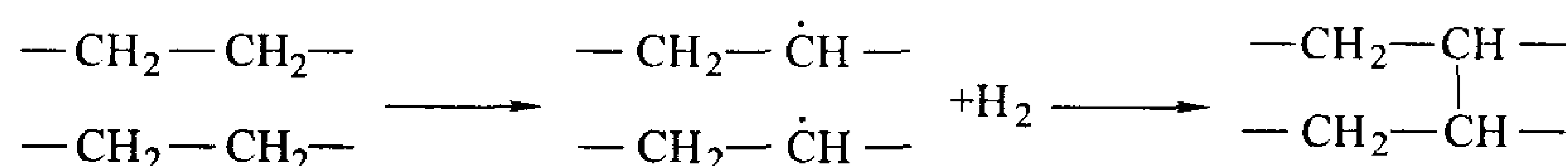
4.4.2 聚合物辐射交联改性

高分子辐射交联技术就是利用高能或电离辐射引发聚合物电离与激发，从而产生一些次级反应，进一步引起化学反应，实现高分子间交联网络的形成，是聚合物改性制备新型材料的有效手段之一。高分子辐射交联后，不仅使其结构与性能发生相应变化，而且拓宽了其应用领域。辐射交联中所使用的高能或电离辐射包括有高能电磁波（如X射线和γ射线）、高能荷电离子（如β粒子或电子、质子、α粒子和中子等以及核裂变碎片）。辐射交联一般不需催化剂、引发剂，后处理简单，可在常温常压下反应，无污染，除了辐射源之外不需特殊设备。

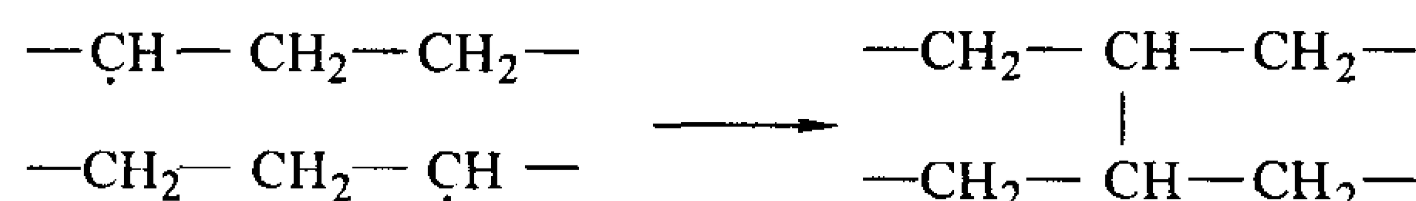
（1）辐射交联机理

聚合物辐射交联是一个复杂的过程，既可能伴随着交联，也可能有主链的降解。一般地，高分子辐射交联的基本原理为：聚合物大分子在高能或放射性同位素作用下发生电离和激发，生成大分子游离基，进行自由基反应；并产生一些次级反应，如正负离子的分解、电荷的中和，此外还有各种其他的化学反应。高分子辐射交联时，可按以下几种机制终止。

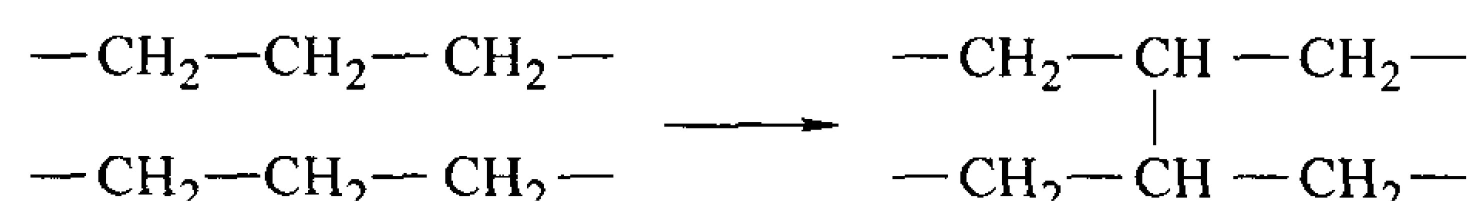
1）辐照产生的邻近分子间脱氢，生成的两个自由基结合而交联。



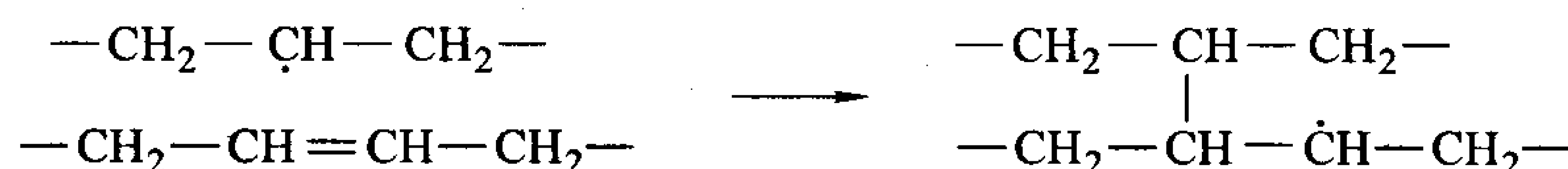
2）独立产生的两个可移动的自由基相结合产生交联。



3）离子-分子反应直接导致交联



4）自由基与双键反应而交联



从辐射交联反应机理可以看出，在辐射能的作用下，聚合物大分子链可以发生交联反应，也可以发生分子链的降解反应。有的聚合物在辐射能作用下，则以降解为主，而有的聚合物则以交联为主。到底发生交联还是降解主要取决于聚合物的结构，如聚合物大分子链上C原子周围有H原子的存在，则以交联反应为主；反之，如果C原子周围无H原子的存在，则以降解为主。

（2）影响辐射交联的因素

1）辐照剂量及时间　辐照剂量大小及交联时间影响着交联效率。控制合适的辐照时间及量，可使交联臻于最佳状态，避免降解反应产生。一般地，对于交联型高分子，随辐照时间及剂量的提高，交联度提高。但交联的目的在于改性，而某些性能如拉伸强度、冲击强度及硬度等性能，都不是随交联度增大而无限增大，而是在某一辐射剂量范围内存在一个最佳值，所有实际应用中，辐射剂量要适当。

2）溶剂种类及用量　溶剂种类及用量不同对辐射交联效应亦有不同影响。THF、二氯乙烷、环己酮等溶剂对PVC辐照交联十分有益。这是由于PVC在溶胀时的分子运动加强，增加了碰撞机会。PVA、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺等在高于1%的水溶液中或固态下发生辐射交联，而在小于0.3%的水溶液中发生裂解。

3）辐照条件　辐照条件如温度、压力、环境（真空、空气、惰性气体）等，对交联效率有一定的影响。提高温度及全面加压，可增加交联型高分子的交联度。在真空或惰性气体中的辐照可减少氧化降解，提高交联效率。空气中的氧对PE、尼龙的辐射交联有一定阻碍作用。

4）助剂　聚合物分子中的增塑剂、阻燃剂、抗氧剂、填料等添加剂影响交联效率。增塑剂改变了聚合物的聚集状态，影响交联反应动力学。有研究认为增塑剂像催化剂一样。可以吸收γ射线的能量，并转移给PVC链上的氢或氯，使其更易解离，从而可提高交联效率。随增塑剂含量的增加。辐照剂量上升，交联速度下降。

4.4.3 过氧化物交联技术与辐照交联技术比较

1）交联条件及性能差异　过氧化物交联需在高温下进行，而辐照反应则在常温常压下就可完成，辐照反应便于控制（可精确控制交联度），重现性好，均匀性优于过氧化物交联。辐射交联产品用于电线电缆时，质量好，绝缘层交联均匀性佳，无烧结，无气泡，绝缘层不粘导体，易剥离。具有很好的变形性，易于挤出加工，化合物的储存期限长。例如，$Al(OH)_3$无卤阻燃体系采用化学交联一般需高温，从而使$Al(OH)_3$容易分解，降低阻燃效果，而辐射在常温下进行，故可消除上述缺陷。

2）应用范围　辐射交联不仅适合于小规模低压电缆的生产，而且适用于一些用化学法无法交联的材料，如F-40、F-46、PVDF、PVC、橡胶、PP、HDPE等。如PVC在其加工温度下，大多数过氧化物都已分解，因而难于用化学交联法进行。若用辐照交联，采用合适的配方可获得较好的交联效果。此外，辐射交联法在诸如回转模塑PE储藏罐的交联及PE水管树脂固化这样一些应用领域优于过氧化物体系。且对温度敏感的过氧化物既不适用于高剪切速率或高线速度所需的高温，也不适合于薄壁产品或形状复杂的产品，而电子束辐照技术可以适用于这些场合。

3）生产效率　化学交联时，由于过氧化物分解需要一定温度和时间，并消耗大量热能，热效率低，反应时间长，所以生产速率低。而辐照交联只需几秒钟就能使大分子交联，生产速率很高。

5 表面改性

5.1 概述

聚合物材料的表面不同于金属及无机非金属材料，大多数高分子材料表面能太低，呈惰性及憎水性，不能满足一些特殊使用要求，所以高分子材料的表面改性一直是研究探索的热点，而且已成为一个独立的研究领域。

聚合物表面改性是指通过物理或化学方法使聚合物制品表面性能发生变化的一类改性方法，通过改性赋予聚合物表面新的性能，如亲水性、抗静电性、染色性、耐老化性、生物相容性等。聚合物表面改性与其他改性不同之处有两点：一是其改性仅局限于制品表面，其内部性能不发生变化；二是其改性实施于制品一次成形加工之后，属于二次加工改性。

聚合物表面改性的目的主要可分为两大类：一类是直接应用的改性，另一类是间接应用的改性。

1）直接应用的聚合物表面改性　直接应用改性是指可以直接获得应用的一些改性，具体有表面光泽度、表面硬度、表面耐磨性及摩擦性、表面防老化、表面阻燃、表面导电及表面阻隔等。聚合物表面改性近年来开发应用很快，如在聚合物阻隔改性方面，表面阻隔改性占有很重要的地位。

2）间接应用的聚合物表面改性　间接应用改性是指为直接应用奠定基础的一些改性技术，具体如改善聚合物的粘接性、印刷性及层化性等而进行的提高聚合物表面张力的改性。例如，以塑料电镀为例，未经表面处理的聚合物品种只有ABS的镀层牢度能达到要求；尤其聚烯烃类聚合物品种，镀层牢度十分低，必须进行表面改性以提高与镀层的结合牢度，方可进行电镀处理。

衡量聚合物表面粘接性、印刷性及层化性等的好坏，一般可用表面张力和润湿角两个性能来表示。表面张力（γ）越大，表面润湿角（接触角θ）越小，说明其表面结合其他材料的牢度越高。

5.2 表面改性方法

近年来，表面改性的方法有很多，如火焰处理、酸蚀处理、表面活性剂处理、臭氧化处理、电晕放电处理以及等离子体处理、高能辐射处理、紫外线表面接枝等方法。这里简单介绍等离子体改性方法和表面光接枝改性方法。

5.2.1 等离子体改性

等离子体高分子材料表面改性所涉及的化学反应大致可分为等离子体化学气相沉积（PCVD）、等离子体刻蚀或化学蒸发、等离子体表面反应。RF辉光放电等离子体高分子材料表面改性通常采用以下方法。

1）利用非聚合性气体（无机气体），如Ar、H_2、O_2、N_2、空气等的等离子体进行表面反应。参加表面反应的有激发态原子、分子、自由基和离子以及光子等，通过表面反应有可能在聚合物表面引入特定的官能团，产生表面刻蚀，形成交联结构层或自由基。

2）利用有机气体单体进行等离子体聚合。等离子体聚合是指在有机物蒸气中生成等离子体，所形成的气相自由基吸附到固体表面形成表面自由基，再与气相单体或等离子体

中形成的单体衍生物在表面发生聚合反应，从而可以形成相对分子质量大的聚合物薄膜。

3）等离子体引发聚合或表面接枝。首先用非聚合气体对高分子材料表面进行等离子体处理，使表面形成活性自由基［这一点已被许多实验所证实，表面自由基可用电子顺磁共振（ESR）测定］，然后利用活性自由基引发功能性单体使之在表面聚合或接枝到表面。等离子体引发表面接枝通常有三种方法：①表面经等离子体处理后，接触气化了的单体进行接枝聚合，即气相法。此法由于单体浓度低，与材料表面活性点接触机会少，接枝率低。②材料表面经等离子体处理后，不与空气接触，直接进入液态单体内进行接枝聚合，即脱气液相法。该法可提高接枝率，但同时产生均聚物而影响改性效果。③材料表面经等离子体处理后，接触大气，形成过氧化物，再进入溶液单体内，过氧化物受热分解成活性自由基，即常压液相法。另外，等离子体接枝聚合还可以采用“同时照射法”，即先使单体吸附于材料表面，再暴露于等离子体中，在处理过程中进行接枝。

5.2.2 等离子体在表面改性中的应用

等离子体表面处理在高分子材料改性中的应用，主要表现在以下几个方面。

1）表面亲、疏水性改性 一般高分子材料经 NH_3、O_2、CO、Ar、N_2、H_2 等气体等离子体处理后，与空气接触，会在表面引入—COOH、—CO、—NH_2、—OH 等基团，使表面亲水性增加，处理时间越长，与水接触角越低。而经含氟单体如 CF_4、CH_2F_2 等气体等离子体处理则可氟化高分子材料表面，增加其憎水性。研究发现，未处理 PET 膜与水接触角只是 73.1°。Ar 等离子体处理 5 min，放置一天后测量，与水接触角降至 33.7°。随放置时间延长，接触角缓慢上升，显示出处理效果随时间衰退。放置 10 天后接触角升至 41.3°。Yasunori 等研究 N_2 等离子体处理 LLDPE 时也发现，表面极性基团在处理后 20 天左右基本消失。Andre 等研究 O_2 等离子体处理 4-羟基丁酸-4-羟基戊酸共聚物膜表面，也发现其接触角经 60 天后由处理后的 20°恢复到 70°。接触角的衰退被认为是由于高分子链的运动，等离子体表面处理引入的极性基团会随之转移到聚合物本体中。Hsieh 等发现：如果将 PET 膜浸入与之有较强作用的有机溶剂中浸泡，使处理效果稳定，这是因为溶剂诱导的分子链排列降低了链的活动性。同时，处理效果不仅随时间延长而衰退，也会随温度升高而衰退。Yukihiro 等研究了 O_2 等离子体处理 6 种合成高分子膜表面，然后在 80～140℃热处理，发现等离子体处理后表面张力增大，润湿性增大。随后的热处理则加快了等离子体处理效果的衰退。ESCA 和润湿试验的结果表明，等离子体处理 PET、尼龙 6 等的—COOH、—OH 基团浓度及表面张力随热处理急剧下降；而聚酰亚胺和聚苯硫醚虽然表面张力也下降，但表面的—COOH、—OH 基团浓度变化不大。这也从另一个角度说明化合物分子链本身运动程度的难易也是影响处理效果衰退快慢的一个重要因素。

一个有趣的现象是，等离子体处理过程中。高分子材料表面会出现一些小分子物质。Hsieh 等认为这是由高分子本体中低聚物渗出所致。但也不排除处理过程中表面分子链断裂或者活性中间相互反应的可能性。事实上，Shahidzadeh 等用毛细管电泳离子分析技术研究了 NH_3 等离子体处理聚丙烯表面生成的小分子物质，确定为反丁烯二酸及羧基丁二酸。这种小分子极性物质向周围环境的扩散，也会在短期内对表面润湿性衰退有贡献。

高分子材料表面粗糙度和微观形态也会影响其润湿性。这种等离子体对表面的物理刻蚀引起的润湿性变化也会随着分子链的运动而缓慢衰退。

2）增加粘接性 等离子体处理能很容易在高分子材料表面引入极性基团或活性点，它们或者与被黏合材料、胶黏剂形成化学键，或者增加了与黏合材料、胶黏剂之间的范德瓦耳斯作用力，达到改善粘接的目的。这种处理不受材料质地的限制，不破坏材料本体的力学性能，远远优于一般的化学处理方法。等离子体处理能显著改善高分子膜之间的粘接性和纤维增强复合材料的力学性能。如果增强纤维与基底粘接性能不好，则不但没有一个良好的粘接界面来传递应力，反而会产生应力集中源，使复合材料力学性能变差。用等离子体处理超高分子量聚乙烯（UHMWPE）纤维，其与环氧树脂粘接强度可提高 4 倍以上。Hild 用 Ar、N_2、H_2O 等离子体处理 PE 纤维，发现增加了与 PMMA 的粘接。提高了其韧度指数及断裂强度。Woods 等也发现等离子体处理高强 PE 纤维提高了纤维－环氧树脂复合材料的屈服强度。

关于增强粘接的机理，Toshio 等研究了等离子体处理 PP 膜表面的—OH、—CO、—COOH 等基团浓度与粘接强度的关系后发现，表面—COOH 基团浓度是影响粘接性能的最重要的因素。Ogawa 等研究了 O_2 等离子体处理 LDPE 膜与 PET 膜在 100℃热压粘接的剥离强度与表面基团的关系，证实了表面—COOH 浓度是影响粘接性能的最重要的因素。Toshio 等还研究 O_2 等离子体处理 PP 表面，改善与聚酯的粘接性。拉伸实验发现，在低压 O_2 等离子体处理情况下，粘接强度只与表面含氧基团有关；随氧压增大，表面粗糙度对粘接的影响逐渐成为一个重要因素。Sheu 等研究了等离子体处理芳纶纤维，改善与环氧树脂粘接界面性，则提出粘接性增强是由于处理中引入的新官能团与环氧树脂形成共价键的原因。

3）在生物医药材料上的应用 等离子体处理高分子材料，选择性地在表面引入新的基团，通过改变表面润湿性、表面电位、表面能、极性分量和色散分量以及表面微结构等，达到改善高分子材料表面生物相容性的目的。

Terlingen 等指出，通过采用不同的等离子体处理方式可获得不同的化学组成表面。例如，用 CF_4 等离子体处理可获得氟化表面或类似聚四氟乙烯的表面，适用于用作特定场合的生物医用材料。

如用全氟烃等离子体处理 PET 膜，发现处理后膜吸附白蛋白的保留时间延长，抗凝血性增强。而且用等离子体修饰，无毒、无副作用。空气等离子体处理医用 PVC 管也能改善表面的抗凝血性。

5.2.3 表面光接枝改性

紫外光接枝是适合于表面改性的一种有效方法。它具有以下特点：①改性反应不影响材料的本体性能，仅发生在表面 50～100 nm 深度内；②反应程度容易控制；③光源及其设备成本低，易于实现连续化工业生产，具有工业应用前景。所以，该方法已得到人们普遍的关注。利用紫外线把单体接枝到聚合物的方法可分为液相接枝和气相接枝两类。

1）气相法 聚合物和反应溶液放在充有惰性气氛的密闭容器中，加热使溶液蒸发，处于气态的光敏剂分子在紫外线的照射下产生引发剂自由基，夺取基体表面的氢原子，产生表面自由基，引发单体分子发生接枝反应。该方法的优点是：单体和光敏剂以蒸气形式存在，自屏蔽效应小；样品表面的单体浓度极低，故接枝效率高。缺点是反应慢，辐射时间长。

2）液相法 把光敏剂、单体或其他助剂配在一起制成溶液，直接将聚合物样品置于溶液中进行接枝聚合，也可将光敏剂涂在样品上，在放入溶液中。同气相法比较，液相接枝的工艺更简单，生产成本相对较低，但产生的均聚物较多。而气相法的单体与光敏剂以蒸气态存在，自屏蔽效应小，表面单体浓度低，均聚反应较少。

5.2.4 光接枝改性的应用

迄今为止，利用表面光接枝对聚合物进行改性已经用于许多方面，不仅包括改进聚合物的亲水性，还有染色性、粘接性、抗静电、耐磨性、防腐性、稳定性及生物相容性等。

1）改善表面亲水性与润滑性　光接枝表面改性应用最多、最成熟的是对聚合物表面亲水性的改善。随着表面光接枝技术的发展，已经可以大大地改善聚合物的亲水性。所用的技术即是选用亲水性物质直接接枝到聚合物表面上。这些亲水性物质既可以是小分子单体，如 AA_c 和 AA_m 等，也可以是一些水溶性的聚合物，如甲基丙烯酸聚乙二醇酯等。目前的工业 PE、PP、PVC、PET 等薄膜表面不易涂覆、粘接，抗静电性和印染性差，需要进行表面改性。若采用电晕放电处理成本很高，而利用光接枝可将强极性亲水基（如羧基、羟基）方便地引入聚合物表面，并使聚合物表面保持持久的亲水性能。

2）改善粘接性和染色性　聚合物表面呈非极性，不利于与其他材料粘接，通过接枝改性可以改善其粘接性能。Loh 等研究尼龙光接枝水溶性单体增加其与金属的粘接性，取得了满意的结果。K. Yamada 等考察了 PE 片接枝 AA 改性后的粘接性能，结果表明接枝后的 LDPE 片粘接时其粘接性能有了很大提高，拉伸强度、剪切强度也有很大的提高。

PET、PE、PP 都有纤维产品，可作为生产布匹的原料，但商业化存在的问题主要是它们的印染性差。表面光接技是改性方法中最简单且成本最低的方法之一。对纤维进行光接枝改性，将甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）接枝到纤维上，可使纤维的染色性增加 3～4 倍；而丙烯酰胺 PET 体系的染色性可增大 5 倍之多。

3）改善聚合物的稳定性　聚烯烃材料在紫外线和 O_2 的作用下，一般容易发生老化，失去其优良性能。采用表面光接枝方法，在聚合物的表面接上一层紫外线稳定剂，一方面可有效地保护本体不受侵害，其次由于稳定剂以化学键的形式和聚合物表面连接，无迁移和流失问题。

4）改善聚合物的生物相容性　随着生物技术的发展，聚合物越来越多地被应用到生物材料中。医用高分子材料作为生物材料的一个重要分支，其表面生物相容性问题正引起人们的重视。除了合成相容性好的材料外，另一途径是对现有高分子材料进行表面改性以提高其生物相容性。通过光接枝按照前文所述 P－M－S 模型改性，可大大提高聚合物的表面亲水性、组织相容性及血液相容性。其中，甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）是一种使用较多的不饱和单体，主要是因为它带有的第二官能团——活性环氧基，可与许多生物活性体上的氨基、羟基等反应达到固定生物活性体的目的，以此来提高材料表面的生物相容性。

表面光接枝的反应机理目前还不完全清楚，今后的研究将针对这一问题进行深入探讨。利用紫外光照射对聚合物进行接枝改性虽不成熟，但却是一个占有重要地位的方法，具有广阔的应用前景，必将成为表面改性领域研究的焦点之一。

编写：刘正英（四川大学）
唐志玉（四川大学）
杨鸣波（四川大学）

第4章　性能表征与测试

1　概述

1.1　性能特点

聚合物最突出的特点是质轻，对热和电具有良好的绝缘性。强度、刚度虽低于金属，但比强度、比刚度却可接近或超过金属。聚合物的韧性明显优于玻璃和陶瓷，但不同聚合物的韧性可能低于、接近或高于金属。对外加载荷的响应都是黏弹性的，而金属、玻璃、陶瓷则是纯弹性的。金属、玻璃、陶瓷的力学性能在较大温度和湿度范围内受其影响较小，而聚合物的力学性能对温度和湿度的改变却十分敏感。通常金属、玻璃、陶瓷基本无老化之虑，而高分子材料在大气环境中使用，常须考虑防老化的问题。

1.2　结构特点

1.2.1　结构多样性

不同聚合物分子链化学组成、侧基类型、数量、支链长度及分布，对其分子链的柔顺性有颇大影响。同种聚合物分子链，当含有空间异构体时，不同异构体的柔顺性也有明显差异。这些因素，又是影响聚合物分子链间作用力和形成氢键能力、分子键间敛集堆砌、排列方式的因素。分子链间相互作用力，包括范德华瓦耳斯力和氢键作用力，其大小的衡量尺度是内聚能的密度。这些力不仅对其力学性能、流动温度有影响，对其溶解性能有更重大的影响。内聚能密度平方根称为溶解度参数，是决定聚合物溶解性的一个重要参数。

1.2.2　凝聚态结构

分子的柔顺性会导致分子链堆砌和排列方式不同。大分子无序排列的聚集态称为无定形态。大分子链反复折叠、有序的整齐排列状态称为结晶态。结晶型聚合物，实质上都是处于半结晶态，因而只能得到一定结晶度的制品。这类半结晶型制品中分子链排列，可以是三维有序、二维有序、或仅有链长方向的一维有序。同一分子链的不同部分，可以同时处于有序区和无序区。一般而言，无定型聚合物是透明的，结晶型聚合物是不透明或半透明。结晶可以使聚合物变硬变刚，强度增大，却使韧性下降。分子链沿受力方向伸直并平行排列，称为取向。在纤维、单丝、注塑件生产中，使分子链单轴取向，在薄膜生产中，产生双轴取向。结晶和取向，都是在制品加工过程中产生的，其方向与程度与加工条件密切相关，并对制品性能产生重大影响。

1.2.3　键矩矢量性

聚合物有极性和非极性之分，聚合物的极性（偶极矩）等于大分子链上各化学键键矩之和。不含极性基团且分子链完全对称的大分子，各键矩矢量和等于零，为非极性聚合物，如聚乙烯、聚四氟乙烯都是典型代表。相反，大分子上含极性基团，分子链又不完全对称，材料就会表现出极性，如聚酰胺、酚醛树脂等就是它们中的代表。聚合物的极性及其大小对其介电性、电绝缘性、耐溶剂性等都具有重大影响。

1.2.4　分子链多元性

聚合物大分子链，一般都由原子序数较小的碳、氢、氧、硫、氯等轻元素的原子组成。由这些元素以共价键结合起来的聚合物，键能小于金属键和离子键，在光、热、力、水等作用下容易被破坏，也容易受氧的作用而降解。因此，聚合物一般都存在着老化问题。以碳、氢元素为主要化学组成的聚合物通常都存在易燃烧的问题。

1.2.5　组成多样性

按制品加工和应用的实际需要，常常加入各种助剂或填料，以改善或调节高分子材料的性能。其中以增强剂、填充剂对材料的物理化学性能影响最大；增塑剂对加工性能影响最大；其它助剂侧重改善材料的某种性能。此外，聚合物平均分子量可以调节，这就使得同一品种聚合物可以有不同品级及规格，可有不同用途的多样性。

1.3　测试特点

1.3.1　专门性

吸水性、透湿性、透气性、老化性、燃烧性、应力开裂、分子量及分布、流动性、收缩率、结晶度、取向性等实验或测试，都是高分子材料所特有的测试项目。所有这些特有的测试项目，完全由聚合物材料的独特组成与结构所决定。因而，聚合物性能测试具有专门性。

1.3.2　多样性

品种繁多的高分子材料，已商品化的品级、规格和牌号数以万计。不同品种的组成和结构差别甚大，性能各异。如单就高分子材料中一个品种塑料而言，热塑性塑料和热固性塑料的工艺性，就无法用同一方法与尺度来衡量，即使同为热塑性塑料，含增强剂的工程塑料与含增塑剂的通用塑料，其硬度、刚性、力学性能也是无法比较的。因此，塑料硬度的测定方法就有洛氏、布氏、肖氏、巴氏、莫氏和刮痕等数种，比金属硬度测试方法多。

高分子材料既可采用模塑成形（包括模压、传递和注塑），又可采用挤出成形（包括中空、吹膜、线缆包覆）以及压延、搪塑、滚塑、热成形，还可采用发泡、覆层和喷涂等多种多样的加工方法，生产出各种各样的制品。这些制品性能千差万别，难以用同一种测试方法，评价出某一性能。如单就塑料的抗冲性能测试而言，不仅有简支梁法、悬臂梁法，还有落锤法、拉伸法、薄膜摆锤法、中空容器自由落地法等。

影响高分子材料性能的测试因素特别复杂，不仅有来自材料自身的复杂因素，还有来自外部环境的因素，包括温度、湿度、介质、载荷、时间等，对测试结果都有很大影响，而且多种因素常有协同效应，从而形成复杂的影响因素。因此，用单一的测试方法往往难以作出全面评价，必须采用不同试验，从不同角度进行综合评价，才能对该种材料有全面了解。典型的范例如塑料燃烧性能和老化性能的测试，就规定了需用多种不同的试验方法进行评价。

1.3.3　严格性

由于高分子材料具有黏弹性、吸湿性等，从而会导致测试结果对温度、湿度及加载速率的极端敏感性，所以要求控制测试环境条件（如温度、湿度等）极为严格。高分子材料性能测试，除了某一性能测试另外有规定外，都必须在测试前制作标准试件，按标准环境规定，进行状态调节，使测试在严格的标准状态下进行。这样的测试结果，才能有较好的重现性，因而才有可信度。

2　物理性能

2.1　透气性

透气性（gas permeability）通常用透气量或透气系数

表示。

1）透气量　系指一定厚度的塑料薄膜，在 0.1 MPa 气压下（标准状态下），在 24 h 内气体透过 1 m^2 面积的体积量，m^3。

2）透气系数　在标准状况下，单位时间内、单位压差下，气体透过单位面积和单位厚度的塑料薄膜之体积量。

测试标准：GB/T 1038—2000 塑料薄膜和薄片气体透过性实验方法（压差法）。

2.2　透湿性

透湿性（water vapor permeability）用透湿量或透湿系数表示。

1）透湿量　在一定厚度的薄膜的两侧保持蒸汽压差下，于 24 h 内透过 1 m^2 薄膜之水蒸气质量。

2）透湿系数　于单位时间、单位压差下，透过单位面积和单位厚度薄膜的水蒸气量。

测试标准：GB/T 1037—1988 塑料薄膜和片材透水蒸气性实验方法（杯式法）。

2.3　透水性

透水性（water permeability）测定是将被试样品在一定水压和一定时间作用下，用肉眼直接观察被试样品的透水程度。

测试标准：HG/T 2582 - 94 橡胶或塑料涂覆织物耐透水性测定。

2.4　吸水性

吸水性（water absorption），系指将规定尺寸的试样浸入一定温度的蒸馏水中，经过 24 h 后所吸收的水量。

测试标准 GB/T 1034—1998 塑料吸水性试验方法。

2.5　密度和相对密度

1）密度（density）　在规定温度下单位体积物质的质量。单位为 kg/m^3 或 g/cm^3 或 g/mL。

2）相对密度（relative density）　一定体积物质的质量与同温度下等体积的参比物质质量之比。温度 t℃时的相对密度用 d_t^t 表示。当参比物质为水时，称为相对密度。

温度 t℃时的密度与相对密度，可按下式换算：

$$S_t^t = \frac{\rho_t}{\rho_w}$$

式中，S_t^t 为温度 t℃时试样的相对密度；ρ_t 为温度 t℃时试样的密度；ρ_w 为温度 t℃时水的密度。

测试标准：GB/T 1033—1986 塑料密度和相对密度实验方法。

2.6　折射率

光线从第一介质进入第二介质（除垂直入射外）时，任一入射角的正弦和折射角的正弦之比，称为折射率（refraction index）。介质的折射率一般大于 1。同一介质对不同波长的光具有不同的折射率。通常所说塑料折射率数值，是指对钠黄光而言。

测定仪器：阿贝折射仪或 V 型棱镜折射仪。

2.7　透光率

聚合物透光性可用透光率（light transmittance）或雾度表示。

1）透光率　系指通过透明或半透明聚合物的光通量或入射光光通量之比的百分率。透光率用以表征材料的透明性。

2）雾度　通指透明或半透明聚合物的内部或表面，由于光散射所造成的云雾状或混浊的外观。常用向前散射的光通量与透过光通量之比的百分率表示，通常用积分球式雾度计测量。

测试标准　GB/T 2410—1980 透明塑料透光率和雾度试验方法。

2.8　光泽度

光泽度（gloss）特指塑料表面反射光的能力。以塑件试样在正反射方向相对于标准表面反射光通量之比的百分率表示。

测试方法：可参考标准 GB/T 1743—79 漆膜光泽度测定法

2.9　收缩率

模塑收缩率（mold shrinkage）常以成形收缩量或成形收缩率表示。

1）成形收缩量　塑件制品尺寸小于相应模腔尺寸的程度，通常以 mm/mm 表示。

2）成形收缩率　也称计量收缩率，通指塑件尺寸与相应模腔尺寸之比的百分率，常以％为单位。

测试标准：GB/T 15585—1995 热塑性塑料注射成形收缩率的测定。GB/T 17037.4—2003 热塑性塑料注塑试样的制备第 4 部分：模塑收缩率的测定。JG/T 6542—1993 热固性模塑料收缩率的测定。

3　热学性能

3.1　线胀系数

线胀系数（coefficient of linear thermal expansion）指温度每变化 1℃材料长度变化的百分率。平均线膨胀系数表示材料在某一温度区间的线膨胀特性。

平均线膨胀系数 α，按下式计算

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l\Delta t} \quad ℃ \tag{1.4-1}$$

式中，Δl 为试样在膨胀或收缩时，长度变化的算术平均值，mm；l 为试样在室温时的长度，mm；Δt 为试样在高低温恒温器内的温度差，℃。

测试标准：GB/T 1036—1989 塑料线性膨胀系数测定方法。

3.2　热导率

热导率（thermal conductivity）系指在稳定传热条件下，垂直于单位面积方向的单位温度梯度，通过单位面积上的热传导速率，也称导热系数。

热导率 λ 按下式计算

$$\lambda = \frac{QS}{A\Delta Z\Delta t} \quad [W/(m\cdot K)] \tag{1.4-2}$$

式中，Q 为恒定时试样的导热量，J；S 为试样厚度，m；A 为试样有效传热面积，m^2；ΔZ 为测定时时间间隔，s；Δt 为冷热板间平均温差，K。

测试标准：GB/T 3399—1982 塑料热导率试验方法　炉热平板法。

3.3　比热容

比热容（specific heat capacity）是在规定条件下，将单位质量聚合物温度提高 1℃所需热量，称之为该种材料的比热容。

比热容按下式计算：

$$c = \frac{\Delta Q}{m\Delta t} \tag{1.4-3}$$

式中，ΔQ 为试样吸收的热量，J；m 为试样的质量，kg；Δt 为试样吸收热量前后温度差，K。

测试标准 GB/T 3140—1995 纤维增强塑料平均比热容试

验方法。

3.4 玻璃化温度

无定形或半结晶聚合物，从黏流态或高弹态向玻璃态的转变称之为玻璃化转变。发生玻璃化转变的较窄温度范围内，在其近似中点的温度称之为玻璃化温度（glass transition temperature）。

玻璃化温度，常用膨胀计法或温度-形变曲线法测定；也可用差热分析法，如 TDA、DSC、TMA 测定。

测试标准 GB/T 1998—89 塑料玻璃化温度测定方法 热机械分析法。

3.5 低温力学性能

低温力学性能（mechanical properties at low temperature）表示材料在低温条件下的力学行为。常用的测试方法有低温对折、冲压和伸长等方法。

脆化温度（brittle temperature）：聚合物低温力学行为的一种量度。以具有一定能量的冲锤冲击试样时，当试样开裂概率达 50%时的温度称之为脆化温度（℃）。

测试标准 GB/T 5470—85 塑料冲击脆化温度试验方法。

3.6 马丁耐热

马丁耐热（Marten's test）是指在加热炉内，使试样承受一定的弯曲应力，并按一定速率升温，试样受热在自由端产生规定偏斜量的温度（℃）。

测试标准：GB/T 1035—70 塑料耐热性（马丁）试验方法。

3.7 维卡软化点

在等速升温条件下，用一支带有规定负荷、截面积为 1 mm^2 的平顶针垂直放在试样上。当平顶针刺入试样 1 mm 深时的温度，即为该材料试样所测的维卡软化温度（℃）。

测试标准 GB/T 1633—2000 热塑性塑料维卡软化温度（VST）的测定。

3.8 热变形温度

将材料试样浸在一种等速升温的适宜传热介质中，在简支梁式静弯曲负荷作用下，测出试样弯曲变形达到规定值时的温度，该温度即为热变形温度（heat deflection temperature under load）（℃）。

测试标准 GB/T 1634—2004 塑料负荷变形温度的测定。

3.9 热分解温度

热分解温度（thermal decomposition temperature）系指材料在受热条件下，大分子发生裂解时的温度（℃）。可用热失重法、压差法或分解气体检测法（TA）测定。

3.10 耐燃性

耐燃性（flame resistance）是指材料接触火焰时，抵制燃烧或离开火焰时阻碍继续燃烧的能力。

测试标准 GB/T 2406—1993 塑料燃烧性能试验方法　氧指数法；GB/T 2407—1980 塑料燃烧性能试验方法　炽热棒法；GB/T 2408—1996 塑料燃烧性能试验方法　水平法和燃烧法；GB/T 4610—1984 塑料燃烧性能试验方法点着温度的测定；GB/T 8323—1987 塑料燃烧性能试验方法　烟雾密度法；GB/T 9638—1988 塑料燃烧烟尘的测定　称量法。

4 力学性能

4.1 拉伸强度

在规定的试验温度、湿度与施力速度下，沿试样轴向方向施加拉伸载荷，直至试样破坏。试样断裂时所受到的最大拉伸应力，称之为拉伸强度（tensile strength）。

拉伸强度（σ_t）按下式计算：

$$\sigma_t = \frac{P}{bd} \quad (\text{Pa}) \qquad (1.4\text{-}4)$$

式中，P 为最大破坏载荷，N；b 为试样宽度，m；d 为试样厚度，m。

1）断裂伸长率　试样断裂时，其有效部分标线间距离的增量与初始标距量之比的百分率，称为断裂伸长率（elongation at break）。

断裂伸长率（ε_t），按下式计算：

$$\varepsilon_t = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \qquad (1.4\text{-}5)$$

式中，L_0 为试样原始有效长度，mm；L 为试样断裂时的有效长度，mm。

2）泊松比　在材料的比例极限内，由均匀分布的纵向应力所引起的横向应变与相应的纵向应变之比的绝对值叫泊松比（Poisson's ratio）。泊松比（ν）可由下式计算：

$$\nu = \frac{\varepsilon_t}{|\varepsilon|} \qquad (1.4\text{-}6)$$

式中，ε_t 横向应变，ε 为纵向应变。

3）拉伸弹性模量　在比例极限内，材料所受的拉伸应力与其所产生的相应应变之比叫拉伸弹性模量（tensile modulus of elasticity），亦称为杨氏模量。

拉伸弹性模量（E_t），根据试验结果按下式计算：

$$E_t = \frac{\sigma_t}{\varepsilon_t} \quad (\text{Pa}) \qquad (1.4\text{-}7)$$

式中，σ_t 为拉伸应力；ε_t 为拉伸应变。

测试标准 GB/T 1040—1992 塑料拉伸性能试验方法。

4.2 压缩强度

在试样两端施加压缩载荷，直至试样破裂（脆性材料）或产生屈服（非脆性材料）时所承受的最大压缩应力，称为压缩强度（compression strength）

压缩强度（σ_c）按下式计算：

$$\sigma_c = \frac{P}{F} \quad (\text{Pa}) \qquad (1.4\text{-}8)$$

式中，P 为破坏或屈服载荷，N；F 为试样原横截面积，m^2。

压缩模量：在比例极限内压缩应力与其相应应变之比叫压缩弹性模量，简称压缩模量。压缩模量（E_c）由下式计算：

$$E_c = \frac{\sigma_c}{\varepsilon_c} \quad (\text{Pa}) \qquad (1.4\text{-}9)$$

式中，σ_c 为压缩应力，Pa；ε_c 为压缩应变。

测试标准 GB/T 1041—92 塑料压缩性能试验方法。

4.3 弯曲强度

材料在承受弯曲负荷下破坏或达规定绕度时所产生的最大应力，叫弯曲强度（flexural strength）。

弯曲强度（σ_f）按下式计算：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd} \quad (\text{Pa}) \qquad (1.4\text{-}10)$$

式中，P 为试样所承受的弯曲负荷，N；L 为试样跨度，m；b 为试样宽度，m；d 为试样厚度，m。

弯曲弹性模量：塑料在比例极限内弯曲应力与其相应的应变之比叫弯曲弹性模量（flexural modulus of elasticity），或简称弯曲模量。弯曲模量（E_f）由下式计算：

$$E_f = \frac{\sigma_f}{\varepsilon_f} \quad (\text{Pa}) \qquad (1.4\text{-}11)$$

式中，σ_f 为弯曲应力，由式（1.4-10）定义；ϵ_f 为弯曲应变。

测试标准 GB/T 9341—2000 塑料弯曲性能试验方法。

4.4　冲击强度

冲击强度（impact strength）表示材料承受冲击负荷的最大能力。即在冲击负荷下，材料破坏时所消耗的功与试样的横截面积之比。材料冲击强度试验方法有两种。

1）简支梁冲击试验方法　无缺口冲击强度（α_n）和缺口冲击强度（α_k）分别按下式计算：

$$\alpha_n = \frac{A_n}{bd} \quad (1.4\text{-}12)$$

和

$$\alpha_k = \frac{A_k}{bd_k} \quad (1.4\text{-}13)$$

式中，A_n 为无缺口试验所消耗的功，J；A_k 为带缺口试样所消耗的功，J；b 为试验宽度，m；d 为无缺口试样宽度，m；d_k 为带缺口试样缺口处剩余厚度，m。

2）悬臂梁冲击试验方法　本法使用带缺口试样，其冲击强度（α_k）按下式计算：

$$\alpha_k = \frac{A_k - \Delta E}{b} \quad (\text{J/m}) \quad (1.4\text{-}14)$$

式中，A_k 为试样断裂时消耗的功，J；ΔE 为抛掷断裂试样自由端所消耗的功，J；b 为缺口处试样宽度，m。

测试方法 GB/T 1043—1993 硬质塑料简支梁冲击试验方法；GB/T 1843—1980 塑料悬臂梁冲击试验方法；GB/T 14485—1993 工程塑料硬质塑料板及塑料件耐冲击性能试验方法；GB/T 11548—1989 硬质塑料板耐冲击性能试验方法落锤法；GB/T 13525—1992 塑料拉伸冲击性能试验方法等。

4.5　剪切强度

材料试样在剪切应力作用下断裂时，单位面积所承受的最大应力，称之为剪切强度（sheer strength）。

1）单面剪切强度（σ_s）计算式为

$$\sigma_s = \frac{P}{bl} \quad (\text{Pa}) \quad (1.4\text{-}15)$$

2）双面剪切强度（σ_s）按下式计算

$$\sigma_s = \frac{P}{2bl} \quad (\text{Pa}) \quad (1.4\text{-}16)$$

式中，P 为试样破坏时的最大剪切载荷，N；b 为试样剪切宽度，m；l 为试样剪切长度，m。

测试标准 GB/T 15598—1995 塑料剪切强度试验方法　穿孔法；GB/T 10007—1988 硬质泡沫塑料剪切强度试验方法；GB/T 1450.1—1983 玻璃纤维增强塑料层间剪切强度试验方法；GB 1450.2—1983 玻璃纤维增强塑料冲压式剪切强度试验方法。

4.6　硬度

硬度（hardness）是指聚合物材料对压印、刮痕的抵抗能力。根据试验方法，有以下四种常用表示值。

1）布氏硬度 HB（brinell hardness）　把一定直径的钢球，在规定的负荷作用下，压入试样并保持一定时间后，以试样上压痕深度或压痕直径来计算单位面积上承受的力，用作硬度值的量度。其表达式分别为

$$\text{HB} = \frac{P}{\pi Dh} \quad (\text{Pa}) \quad (1.4\text{-}17)$$

或

$$\text{HB} = \frac{2P}{\pi D\left[D - (D^2 - d^2)^{1/2}\right]} \quad (\text{Pa}) \quad (1.4\text{-}18)$$

式中，P 为所施加的负荷，N；D 为钢球直径，m；d 为压痕直径，m；h 为压痕深度，m。

测试标准 HG 2-168-65 塑料布氏硬度试验方法。

2）邵氏硬度（shore hardness）　在施加规定负荷的标准压痕器作用下，经严格规定时间，压痕器的压针压入试样的深度，作为邵氏硬度值的量度。邵氏硬度分为邵氏 A 和邵氏 D。前者，适用于较软材料；后者，适用于较硬材料。

测试标准：GB/T 2411—80 塑料邵氏硬度实验方法。

3）洛氏硬度（rockwell hardness）　洛氏硬度有两种表示方法。

① 洛氏硬度标尺　一定直径的钢球，在载荷从初载荷渐增为主载荷，然后再返回至初载荷时，该钢球在试样上压痕深度的增量，作为洛氏硬度值的量度，以符号 HR 表示。此种表示方法适用于较硬材料，分 R、M、L 标尺。测试标准 GB/T 9342—88 塑料洛氏硬度试验方法。

② 洛氏 H 硬度　以一定直径的钢球，在规定的负荷作用下，压入试样的深度为硬度值的量度，以 H 表示，测试标准 GB 3398—82 塑料钢球压痕硬度试验方法。

4）巴氏硬度（barcol hardness）　以特定压头在标准弹簧的压力作用下压入试样，以其压痕深度来表征该试样材料的硬度。本方法适用于测定纤维增强塑料及其制品的硬度，也可适用于其它硬塑料的硬度。

测试标准 GB/T 3854—1983 纤维增强塑料巴氏（巴柯尔）硬度试验方法。

4.7　蠕变

在恒定温度、湿度条件下，材料在恒定外力持续作用下，形变随时间延长而增加；在外力除去后形变逐渐恢复，这种变化现象称之为蠕变（creep）。因外力性质不同，常可分为拉伸蠕变、压缩蠕变、剪切蠕变和弯曲蠕变。

测试标准 GB/T 11546—1989 塑料拉伸蠕变测定方法。

4.8　持久强度

材料长时间经受静载荷的能力，称之为持久强度（long-term strength）。它是随外力作用时间的增加及温度升高而降低的函数，也称之为蠕变断裂强度。它们之间的关系可以描述为：

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - r\sigma}{kT}\right) \quad (1.4\text{-}19)$$

式中，τ 为持久时间，h；σ 为应力，Pa；k 为玻耳兹曼常数，1.4×10^{-23}；T 为热力学温度，K；τ_0、U_0、r 为与聚合物有关的常数。

4.9　疲劳

疲劳（fatigue）是材料承受交变循环应力或应变时所引起的局部结构变化和内部缺陷发展的过程。它使材料力学性能显著下降，并最终导致龟裂或完全断裂。

4.10　摩擦与磨损

两个相互接触的物体，彼此之间有相对位移或有相对位移趋势时，相互间产生阻碍位移的机械作用力，统称摩擦力。表示材料摩擦特性的有摩擦系数和磨损。

1）摩擦系数（coefficient of friction）　最大静摩擦力 F_{max}，按下式计算：

$$F_{max} = \mu_s P \quad (\text{N}) \quad (1.4\text{-}20)$$

式中，μ_s 为静摩擦系数；P 为正压力，N。

动摩擦力 F_{mov}，按下式计算：

$$F_{mov} = \mu_k P \quad (\text{N}) \quad (1.4\text{-}21)$$

式中，μ_k 为动摩擦系数；P 为正压力，N。

2）磨损（abrasion） 材料在规定的试验条件下，经一定时间或历程摩擦后，材料损失量称之为磨损（abrasion）。耐磨损性越好的材料，其磨损量越小。

测试标准 GB/T 3960—83 塑料滑动摩擦磨损试验方法；GB/T 5478—85 塑料滚动磨损试验方法。

5 电学性能

5.1 介电常数

以绝缘材料为介质与以真空为介质制成同尺寸电容器的电容量之比值，称之为介电常数（dielectric constant）。

测试标准：GB/T 1409—88 固体绝缘材料在工频、音频、高频（包括米波长在内）下相对介电常数和介质损耗因数的试验方法。

5.2 介电损耗

对电介质施以正弦波电压时，外加电压与相同频率的电流间的相角之余角 δ 的正切值 $\tan\delta$，称之为介电损耗角正切（dielectric loss angle tangent），简称介电损耗。

测试标准 GB/T 1409—88 固体绝缘材料在工频、音频、高频（包括米波长在内）下相对介电常数和介质损耗因数的试验方法。

5.3 介电强度

介电强度（dielectric strength）系材料抵抗电击穿能力的量度，以试样的击穿电压值与试样厚度之比表示，kV/mm。

耐电压值：迅速将电压升高至规定值，停留一定时间后试样不被击穿，此时的电压称之为耐电压值。

测试标准 GB/T 1408.1—99 固体绝缘材料电气强度试验方法 工频下的试验。

5.4 绝缘电阻

绝缘电阻（insulation resistance）常有以下三种表示方法。

1）绝缘材料电阻（insulation material resistance） 将被测材料置于标准电极中，在给定时间后，电极两端所加电压值与电极间总电流之比值为电阻，此电阻称之为该材料的绝缘电阻，Ω。

2）体积电阻率（volume resistivity） 平行于通过材料中电流方向的电位梯度与电流密度之比值，叫体积电阻率，简称体积电阻，Ω·m。

3）表面电阻率（surface resistivity） 平行于通过材料表面电流方向的电位梯度与表面单位宽度上的电流之比值，叫表面电阻率，简称表面电阻，Ω。

测试标准 GB/T 10064—1988 固体绝缘材料绝缘电阻的试验方法；GB/T 1410—1989 固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率的试验方法。

5.5 耐电弧性

耐电弧性（arc resistance）系指塑料材料抵抗由高压电弧作用引起变质的能力，通常用电弧焰在材料表面引起的碳化至表面导电所需的时间（s）表示。

测试标准 GB/T 1411—2002 干固体绝缘材料耐高压小电流电弧放电的试验。

6 化学性能

聚合物化学性能，通常是指材料表面在酸、碱、盐、溶剂、油类和其他化学物质等介质中经一定时间后，其质量、体积、强度、色泽等地变化情况、

6.1 耐溶剂性

耐溶剂性（solvent resistance）指材料抵抗溶剂引起的溶胀、溶解、龟裂或形变的能力。

6.2 耐油性

耐油性（oil resistance）指材料抵抗油类引起的溶胀、溶解、开裂、变形或物理性能降低的能力。

6.3 耐化学性

耐化学性（chemical resistance）指材料对酸、碱、盐、溶剂和其他化学物质的抵抗能力。

测试标准 GB/T 3857—1999 玻璃纤维增强热固性塑料耐化学药品性能试验方法；GB/T 11547—1989 塑料耐液体化学药品（包括水）性能测定方法。

7 老化性能

老化性能，通常是指材料在使用、储存和加工过程中，由于受到光、热、氧、水、生物、应力等外来因素的作用，性能随时间变化的现象。

7.1 耐候性

耐候性（weatherability）指材料暴露在日光、冷热、风雨等气候条件下的耐久性（即在使用条件下材料保持其性能的能力）。

测试标准 GB/T 3681—2000 塑料自然气候暴露试验方法。

7.2 人工气候老化

人工气候老化（artifical weathering）指材料暴露于人工模拟气候条件下性能随时间变劣的现象。

7.3 热空气老化

热空气老化（thermal air aging）指材料试样暴露于受控的热空气中，经受热和氧的作用，测定老化试验前后性能的变化，以评价材料的热老化性能。

测试标准 GB/T 7141—1992 塑料热空气暴露试验方法。

7.4 湿热老化

湿热老化（heat and humidity aging）指材料试样在给定温度和湿度条件下，性能随时间变化变坏的现象。

测试标准 GB/T 12000—2003 塑料暴露于湿热、水喷雾和盐雾中影响的测定；GB/T 2574—1989 玻璃纤维增强塑料湿热试验方法。

7.5 臭氧老化

臭氧老化（ozone aging）是指材料在臭氧作用下，性能随时间变劣的现象。

7.6 抗霉性

材料对霉菌的抵抗能力叫抗霉性（fungus resistance），亦称生物老化性能。

8 性能汇集

8.1 热塑性聚合物

表 1.4-1 汇集了十七大类热塑性聚合物物理性能、热学性能、力学性能、电学性能以及化学性能。

表 1.4-1a 热塑性聚合物物理、热性能

聚合物			单位	聚乙烯		聚丙烯				聚甲基丙烯酸甲酯		
				高密度	低密度	纯聚丙烯	乙烯、丙烯嵌段共聚物	玻璃纤维增强	添加 $CaCO_3$ 等填充物	聚甲基丙烯酸甲酯	与苯乙烯共聚	与α－甲基苯乙烯共聚
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
物理性能	1	密度	g/cm^3	0.941～0.965	0.910～0.925	0.90～0.91	0.91			1.17～1.20	1.12～1.16	1.16
	2	比容	cm^3/g	1.03～1.06	1.08～1.10	1.10～1.11	1.10			0.83～0.84	0.86～0.89	0.86
	3	吸水率（24 h 长时期）	%	<0.01	<0.01	0.01～0.03 浸水 18d0.5		0.05 —		0.3～0.4	0.2	0.2
	4	折射率（或折光指数）	%（或 n_D）	1.54	1.51	—				n_D1.41	—	
	5	透光率或透明度	%	不透明	半透明	半透明				90～92	90	
	6	摩擦系数		0.23		聚丙烯/钢 0.34（无润滑） 聚丙烯/钢 0.16（润滑油）				Taber 法 12（mm/1 000 r）	Taber 法 5.5（mm/1 000 r）	
热性能	7	玻璃化温度	℃	－125～－120	－125～－120	－18～－10				105		
	8	熔点（或黏流温度）	℃	105～137	105～125	170～176	160～170	170～180	160～170	160～200		
	9	熔融指数（MFI）	g/10 min	190℃负荷 21 N 喷嘴 φ2.09 0.37	0.3～17.0	230℃负荷 21 N 喷嘴 φ2.09 2.03～8.69	1.0～4.0	1.5～2.5		200℃负荷 50 N 喷嘴 φ2.09 1.07		
	10	维卡针入度	℃	121～127		140～150	105				≥110	
	11	马丁耐热	℃	—	—	—	<60	65		68	<60	
	12	热变形温度	℃（45 N/cm^2） （180 N/cm^2）	60～82 48	38～49	102～115 56～67		127		74～109 68～99	85～99	127～131 108～112
	13	线胀系数	10^{-5}/℃	11～13	16～18	9.8		4.9		5～9	6～8	5.4
	14	计算收缩率	%	1.5～3.0	1.5～5.0	1.0～3.0				1.5～1.8		
	15	比热容	J/（kg·K）	2 310	2 310	1 930	2 100			1 470		
	16	热导率	W/（m·K）	0.490	0.335	0.118	0.126			0.210	0.147	
	17	燃烧性	cm/min	很慢	很慢	慢				慢	慢	慢

续表 1.4-1a

聚合物			单位	聚氯乙稀		聚苯乙烯			聚甲基丙烯酸甲酯			
				硬质	软质	一般型	抗冲型	20～30%玻璃纤维增强	ACS	AAS	ABS	ABS 玻璃纤维增强
1	2	3	4	14	15	16	17	18	19	20	21	22
物理性能	1	密度	g/cm³	1.35～1.45	1.16～1.35	1.04～1.06	0.98～1.10	1.20～1.33	1.07～1.10	1.05～1.12	1.02～1.16	1.20～1.38
	2	比容	cm³/g	0.69～0.74	0.74～0.86	0.94～0.96	0.91～1.02	0.75～0.83	0.91～0.93	0.89～0.95	0.86～0.98	0.72～0.83
	3	吸水率（24 h 长时期）	%	0.07～0.4	0.15～0.75	0.03～0.05	0.1～0.3	0.05～0.07	0.20～0.30	0.5	0.2～0.4	0.1～0.7
	4	折射率（或折光指数）	%（或 n_D）	n_D 1.52～1.55		n_D1.59～1.60 88～92	n_D1.57	—	—	—		
	5	透光率或透明度	%	透明	透明	透明	透明	不透明	不透明	不透明		
	6	摩擦系数			负荷 10 N 1 000 转磨 损量 15～17 mg							
热性能	7	玻璃化温度	℃	87		100						
	8	熔点（或黏流温度）	℃	160～212	110～160	131～165			200	200	130～160	
	9	熔融指数（MFI）	g/10 min			190℃负荷 50 N 喷嘴 ϕ2.09 23.9					200℃负荷 50 N 喷嘴 ϕ2.09 0.41～0.82	
	10	维卡针入度	℃						93～94	90	71～122	
	11	马丁耐热	℃	65	<60	70	70				63	
	12	热变形温度	℃（45 N/cm²）（180 N/cm²）	67～82 54		65～96	64～92.5	82～112	85～100	106～108 80～102	90～108 83～103	116～121 112～116
	13	线胀系数	10^{-5}/℃	5.0～18.5	7.0～25	6～8	3.4～21	3.4～6.8	6.8	8～11	7.0	2.8
	14	计算收缩率	%	0.6～1.0	1.5～2.5	0.5～0.6	0.3～0.6	0.3～0.5	0.4～1.0	0.4～1.0	0.4～0.7	0.1～0.2
	15	比热容	J/（kg·K）	1 260	1 680	1 340	1 400	1 000	1 180	1 470	1 470	
	16	热导率	W/（m·K）	0.210	0.14	0.120	0.084	0.163	0.122	0.263	0.263	0.263
	17	燃烧性	cm/min	自熄	自熄	慢	慢	慢	慢	慢	慢	慢

续表 1.4-1a

聚合物			单位	聚对苯二甲酸乙二醇酯		纤维素			聚碳酸酯			改性聚碳酸酯	
				纯	玻璃纤维增强	乙基纤维素	醋酸纤维素	硝酸纤维素	纯	20%～30%长玻璃纤维	20%～30%短玻璃纤维	与高密度聚乙烯共混	与ABS共混
1	2	3	4	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
物理性能	1	密度	g/cm^3	1.32～1.37	1.63～1.70	1.09～1.17	1.23～1.34	1.35～1.40	1.20	1.35～1.50	1.34～1.35	1.18	1.15
	2	比容	cm^3/g	0.73～0.76	0.59～0.61	0.85～0.92	0.75～0.81	0.71～0.74	0.83	0.67～0.74	0.74～0.75	0.85	0.87
	3	吸水率（24 h 长时期）	%	0.26 —		0.8～1.8	1.9～6.5	1.0～2.0	23℃50%RH 0.15 23℃浸水中 0.35	23℃50%RH 0.09～0.15 23℃浸水中 0.2～0.4	0.09～0.15 0.2～0.4	0.15 —	0.15 —
	4	折射率 （或折光指数）	%（或 n_D）			n_D1.47	n_D1.46～1.50	n_D1.49～1.51	25℃，n_D1.586	—	—	—	—
	5	透光率或透明度	%							—	—	—	—
	6	摩擦系数		阿姆斯勒试验 $\mu=0.27$ $b=2.5$					阿姆斯勒试验 $\mu=0.27$ $b=2.5$ PC/PC0.24 （速度 1 cm/s） PC/不锈钢 0.73（速度 1 cm/s）				
热性能	7	玻璃化温度	℃	69				53	149	—	—	—	—
	8	熔点 （或黏流温度）	℃	255～260		165～185			225～250 （267）	245～250	235～245	225～240	220～240
	9	熔融指数（MFI）	g/10 min										
	10	维卡针入度	℃						150～162				
	11	马丁耐热	℃	82	150～178				116～129	134	129	114	104
	12	热变形温度	℃（45 N/cm^2） （180 N/cm^2）	115 85	240	46～88	49～76 44～88	60～71	132～141 132～138	146～157 143～149	146～149 140～145		
	13	线胀系数	10^{-5}/℃	6.0	2.5	10～20	8～16	8～12	6	2.13～5.16	3.2～4.8		
	14	计算收缩率	%	1.8	0.2～1.0				0.5～0.7	0.05～0.4	0.05～0.5		
	15	比热容	J/（kg·K）	2 200	1 800	2 200	1 680	1 480	1 220	840	840	1 500	1 900
	16	热导率	W/（m·K）	0.250	0.270	0.227	0.252	0.231	0.193	0.290	0.218		
	17	燃烧性	cm/min	慢	慢	快	快	快	自熄	自熄	自熄	慢	慢

续表 1.4-1a

聚合物			单位	聚甲醛		聚砜					聚苯醚	
				纯	聚四氟乙烯填充	纯	30%玻璃纤维增强	聚四氟乙烯填充	聚芳砜	聚醚砜	纯	改性聚苯醚（与聚苯乙烯共混）
1	2	3	4	33	34	35	36	37	38	39	40	41
物理性能	1	密度	g/cm³	1.41	1.52	1.24	1.34 ~ 1.40	1.34	1.37	1.36	1.06 ~ 1.07	1.06
	2	比容	cm³/g	0.71	0.66	0.80	0.71 ~ 0.75	0.75	0.37	0.73	0.93 ~ 0.94	0.94
	3	吸水率 24 小时 长时期	%	24 h0.12 ~ 0.15 长期 0.8	0.06 ~ 0.15 0.55	0.12 ~ 0.22 23℃28d0.62	< 0.1	< 0.1	1.8	0.43	24 h0.06 23℃水中 长期 0.14	0.06 0.11
	4	折射率 （或折光指数）	%（或 n_D）	—	—	n_D1.63	—	—	n_D1.67	n_D1.65		—
	5	透光率或透明度	%	—	—	透明	—	—				不透明
	6	摩擦系数		阿姆斯勒试验 μ = 0.31，b = 6.0 动 0.14 静 0.21 POM/POM0.2 ~ 0.4 POM/钢 0.1 ~ 0.2	负荷 28 N/cm² 动 0.07 ~ 0.12 静 0.15 ~ 0.18	阿姆斯勒试验 μ = 0.46， b = 16.0 聚砜/聚砜 0.67 聚砜/不锈 0.40		阿姆斯勒试验 μ = 0.15 ~ 0.16 b = 5.5 ~ 6.0			阿姆斯勒试验 μ = 0.4，b = 16.0 PPO/PP，0.18 ~ 0.23 磨损（CS17，1 000 转）17 mg	PPO/PPO 0.24 ~ 0.30 磨损（CS17，1 000 转）20 mg
热性能	7	玻璃化温度	℃	~ 50		190			288	230	190 ~ 220	
	8	熔点 （或黏流温度）	℃	180 ~ 200		250 ~ 280					300	
	9	熔融指数 （MFI）	g/10min	190℃负荷 21 N 喷嘴 ϕ2.09， 2.71 ~ 16.9		n_{1p}0.5 ~ 0.6						
	10	维卡针入度	℃	152 ~ 160		173	180	170			217	
	11	马丁耐热	℃	≤60	< 60	156	177 ~ 200	157	182	183	120 ~ 140	120
	12	热变形温度	℃（45 N/cm²） （180 N/cm²）	158 ~ 174 110 ~ 157	160 ~ 165 100	182 174	191 185	160 ~ 165 100		274	180 ~ 204 175 ~ 193	190
	13	线胀系数	10^{-5}/℃	10.7	8.0 ~ 9.6	3.5	2.85	4.2 ~ 5.8		2.6	5.2 ~ 6.6	6.7
	14	计算收缩率	%	1.5 ~ 3.0	1.0 ~ 2.5	0.5 ~ 0.6	0.3 ~ 0.4	0.5 ~ 0.6	0.5 ~ 0.8	0.8	0.4 ~ 0.7	0.5 ~ 0.7
	15	比热容	J/（kg·K）	1 470		1 300				1 100		1 340
	16	热导率	W/（m·K）	0.231	0.203	0.118	0.319		0.190	0.160	0.195	0.217
	17	燃烧性	cm/min	2.54	2.0	自熄	自熄	自熄	自熄	自熄	12.7 自熄	自熄

续表 1.4-1a

		聚合物	单位	氯化聚醚		聚酚氧	聚酰胺树脂					
							尼龙 1010		尼龙 6		尼龙 610	
				纯	改性氯化聚醚（与聚乙烯共混）	纯	纯	30%玻纤增强	纯	30%玻纤增强	纯	40%玻纤增强
1	2	3	4	42	43	44	45	46	47	48	49	50
物理性能	1	密度	g/cm³	1.4～1.41		1.17	1.04	1.19～1.30	1.10～1.15	1.21～1.35	1.07～1.13	1.38
	2	比容	cm³/g	0.71		0.85	0.96	0.77～0.84	0.87～0.91	0.74～0.83	0.88～0.93	0.72
	3	吸水率（24 h 长时期）	%	<0.01 <0.01		0.13	24 h 0.2～0.4 23℃水中长期 0.5～1.7	0.4～1.0	1.6～3.0 8～12	0.9～1.3 4.0～7.0	0.4～0.5 3.0～3.5	0.17～0.28 1.8～2.1
	4	折射率（或折光指数）	%（或 n_D）	n_D1.586			—	—	—	—	—	—
	5	透光率或透明度	%	80～87		透明至不透明	半透明	不透明	不透明	不透明	半透明	不透明
	6	摩擦系数		油润滑 0.843		阿姆斯勒试验 μ=0.45 b=23.5	阿姆斯勒试验 μ=0.50 b=6.0		负荷 28 N/cm² 动 0.22 静 0.26			
热性能	7	玻璃化温度	℃	74					50		40	
	8	熔点（或黏流温度）	℃	178～182			2.05		210～225		215～225	
	9	熔融指数（MFI）	g/10 min	230℃负 21 N 喷嘴 ϕ2.09 3.2～14.7	3.28		215℃负荷 50 N 喷嘴 ϕ1.18 3.19～7.18		230℃负荷 50 N 喷嘴 ϕ1.18 1.18～8.94			
	10	维卡针入度	℃	165			190		160～180		195～205	
	11	马丁耐热	℃	72		71	<60	172	<60	190	<60	185
	12	热变形温度	℃（45 N/cm²） （180 N/cm²）	141 100		92 86	148 55		140～176 80～120	216～264 204～259	149～185 57～100	215～226 200～225
	13	线胀系数	10^{-5}/℃	12		3.2～3.8	10	1.3～1.8	7.9	1.95	12	
	14	计算收缩率	%	0.4～0.8	0.5～1.0	0.3～0.4	1.3～2.3（纵向） 0.7～1.7（横向）	0.3～0.6	0.6～1.4	0.3～0.7	1.0～2.0	0.2～0.6
	15	比热容	J/（kg·K）			1 680	1 050		1 680	1 870	1 700	1 470
	16	热导率	W/（m·K）	0.130		0.176	0.125		0.243	0.353	0.223	0.370
	17	燃烧性	cm/min	自熄	自熄	自熄	自熄	自熄	自熄	自熄	自熄	自熄

续表 1.4-1a

聚合物			单位	聚酰胺树脂					含氟树脂			
				尼龙 66		尼龙 9	尼龙 11	MC－尼龙	聚四氟乙烯	聚三氟氯乙烯	聚偏氟乙烯	四氟乙烯与六氟丙烯共聚
				纯	30%玻纤增强	纯	纯	碱聚合浇铸尼龙				
1	2	3	4	51	52	53	54	55	56	57	58	59
物理性能	1	密度	g/cm^3	1.10	1.35	1.05	1.04	1.14	2.1～2.2	2.11～2.3	1.76	2.14～2.17
物理性能	2	比容	cm^3/g	0.91	0.74	0.95	0.96	0.88	0.45～0.48	0.43～0.47	0.57	0.46～0.47
物理性能	3	吸水率（24 h 长时期）	%	0.9～1.6 7～10.0	0.5～9.3 3.8～5.8	0.15 1.2	0.5 0.6～1.2	0.8～1.14 5.5	0.005	0.005	0.04	0.005
物理性能	4	折射率（或折光指数）	%（或 n_D）									
物理性能	5	透光率或透明度	%			半透明	半透明	半透明			透明－半透明	
物理性能	6	摩擦系数		负荷 28 N/cm^2 动 0.24，静 0.26 尼龙 66/尼龙 66 0.11～0.19 （无润滑）			0.17	0.45	对钢：动 50～65 静 0.04 阿姆斯勒试验 $\mu = 0.13b = 14.5$ 聚四氟乙烯/聚四氟乙烯 0.04		对钢 0.14～0.17 磨损（5 N） 17.6 （mg/1 000 转）	
热性能	7	玻璃化温度	℃	47					－126	45		
热性能	8	熔点（或黏流温度）	℃	250～265		210～215	186～190	235～250	327	260～280	204～285	265～278
热性能	9	熔融指数（MFI）	g/10 min			215℃50 N ϕ1.0，1.73						5.5～8.0
热性能	10	维卡针入度	℃	220～257	240～247	194～202	173～178		190			
热性能	11	马丁耐热	℃		190	<60	<60	60～90				
热性能	12	热变形温度	℃（45 N/cm^2） （180 N/cm^2）	149～176 82～121	262～265 245～262		68～150 47～55	204～218 149～218	121～126 120	130 75	150 90	
热性能	13	线胀系数	10^{-5}/℃	7.1～8.9	2.5	15	11	5～8	10～12	4.5～7.0	15.3	
热性能	14	计算收缩率	%	1.5	0.2～0.8	1.5～2.5	1.0～2.0		3.1～7.7	1～2.5	2.0	
热性能	15	比热容	J/（kg·K）	1 680	1 260		1 260		1 050	920	1 400	1 170
热性能	16	热导率	W/（m·K）	0.247	0.479	0.630	0.273		0.252	0.210	0.126	0.252
热性能	17	燃烧性	cm/min	自熄	自熄	自熄	自熄		不燃	不燃	自熄	不燃

表 1.4-1b 热塑性聚合物力学、电气性能

聚合物			单位	聚乙烯		聚丙烯				聚甲基丙烯酸甲酯		
				高密度	低密度	纯聚丙烯	乙烯丙烯嵌段共聚	玻璃纤维增强	添加 $CaCO_3$ 等填充物	聚甲基丙烯酸甲酯	与苯乙烯共聚	与α-甲基苯乙烯共聚
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
力学性能	18	屈服强度	MPa	22~30	7~19	37	36	78~90	16~185	80	63	35~63
	19	拉伸强度	MPa	27	7~16			78~90	16~175	80		
	20	断裂伸长率	%	15~100	90~650	>200	>430	—	43	2~10	4~5	>15~50
	21	拉伸弹性模量	GPa	0.84~0.95	0.12~0.24					3.16	3.5	1.4~2.8
	22	弯曲强度	MPa	27~40	25	67	53	132	77	145	113~130	56~91
	23	弯曲弹性模量	GPa	1.1~1.4	0.11~0.24	1.45	1.23	4.5		2.56		
	24	压缩强度	MPa	22		56	43	70	35	84~127	77~105	28~98
	25	剪切强度	MPa						190			
	26	冲击韧度（无缺口）（简支梁）（缺口）	kJ/m^2	不断 65.5	不断 48	78 3.5~4.8	不断 10	51 14.1	56 7.4	23.7 3	悬臂缺口 0.75~1.1 （悬臂缺口）	0.64 （悬臂缺口）
	27	布氏硬度 HB		2.07 邵 D60~70	邵 D41~46	8.65 R95~105	6.94	9.1	5.4	15.3	M70~85	R99~120
电气性能	28	表面电阻率	Ω								1.35×10^{13}	
	29	体积电阻率	Ω·m	$10^{13}\sim10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$			$>10^{12}$	$>10^{12}$	
	30	击穿电压	kV/mm	17.7~19.7	18.1~27.5	30	24			17.7~21.6	15.7~17.7	18.7
	31	介电常数（10^6 Hz）		2.30~2.35	2.25~2.35	2.0~2.6				2.7~3.2	2.81	3.03
	32	介电损耗（10^6 Hz）		<0.000 3	<0.000 5	0.001				0.02~0.03	0.019	
	33	耐电弧性	S	150	135~160	125~185						

聚合物			单位	聚氯乙烯		聚苯乙烯			苯乙烯共聚			
				硬质	软质	一般型	抗冲型	20~30%玻璃纤维增强	ACS	AAS	ABS	改性聚苯乙烯（丁苯橡胶改性）
1	2	3	4	14	15	16	17	18	19	20	21	22
力学性能	18	屈服强度	MPa	35~50	10~24	35~63	14~48	77~106	36	36	50	33
	19	拉伸强度	MPa	35~50		35~63	14~48	77~106	31	35	38	38

续表 1.4-1b

聚合物			单位	聚氯乙烯		聚苯乙烯			苯乙烯共聚			
				硬质	软质	一般型	抗冲型	20～30%玻璃纤维增强	ACS	AAS	ABS	改性聚苯乙烯（丁苯橡胶改性）
力学性能	20	断裂伸长率	%	20～40	300	1.0	5.0	0.75	11	37	35	30.8
	21	拉伸弹性模量	GPa	2.4～4.2		2.8～3.5	1.4～3.1	3.23		1.7～2.3	1.8	
	22	弯曲强度	MPa	≥90		61～98	35～70	70～119	47	59	80	56
	23	弯曲弹性模量	GPa	0.05～0.09	0.006～0.012				1.34	1.7	1.4	1.8
	24	压缩强度	MPa	68		80～112	28～63	84～112	44	46	53	72
	25	剪切强度	MPa								24	
	26	冲击韧度（无缺口）（简支梁）（缺口）	kJ/m^2	58		0.54～0.86（悬臂缺口）	1.1～23.6（悬臂缺口）	0.75～13（悬臂缺口）	214 49	130 11	261 11	89 14.4
	27	布氏硬度 HB		16.2 R110～120	邵 96（A）	M65～80	M20～80	M65～90	4.98	5.98	9.7 R121	9.8
电气性能	28	表面电阻率	Ω						6.2×10^{15}	1.2×10	1.2×10^{13}	
	29	体积电阻率	Ω·m	6.71×10^{11}	6.71×10^{11}	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$10^{11}\sim10^{15}$	2.55×10^{14}		6.9×10^{14}	
	30	击穿电压	kV/mm	26.5	26.5	19.7～27.5			21.7			
	31	介电常数（10^6 Hz）		2.30～2.35	4.24	2.4～2.65	2.4～3.8	2.4～3.1	3.01		3.04	
	32	介电损耗（10^6 Hz）		0.057 9	0.057 9	0.000 01～0.000 4	0.000 4～0.002	0.000 5～0.005	0.011 4		0.007	
	33	耐电弧性	S			60～80	20～100	60～135			50～85	90

聚合物			单位	聚对苯二甲酸乙二醇酯		纤维素			聚碳酸酯			改性聚碳酸酯	
				纯	玻璃纤维增强	乙基纤维素	醋酸纤维素	硝酸纤维素	纯	20～30%长玻璃纤维	20～30%短玻璃纤维	与高密度聚乙烯共混	与 ABS 共混
1	2	3	4	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
力学性能	18	屈服强度	MPa	68	125				72	120	84	64	71
	19	拉伸强度	MPa	68	125	14～56	13～59	49～56	60	120	84	62	59
	20	断裂伸长率	%	78	0	5～40	6～70	40～45	75 泊桑比 0.38	泊桑比 0.38	泊桑比 0.38	92	86
	21	拉伸弹性模量	GPa	2.9		0.7～2.1	0.46～2.8	1.3～1.5	2.3		6.5		2.1～2.3
	22	弯曲强度	MPa	104	138～210	28～84	14～110	63～77	113	169	134	97	108
	23	弯曲弹性模量	GPa		9.1				1.54	4.0	3.12	1.53	1.84

续表 1.4-1b

		聚合物	单位	聚对苯二甲酸乙二醇酯		纤维素			聚碳酸酯			改性聚碳酸酯	
				纯	玻璃纤维增强	乙基纤维素	醋酸纤维素	硝酸纤维素	纯	20~30%长玻璃纤维	20~30%短玻璃纤维	与高密度聚乙烯共混	与ABS共混
力学性能	24	压缩强度	MPa	77	159	70~240	15~250	150~246	77	130	110	69	92
	25	剪切强度	MPa	63					40		53		
	26	冲击韧度（无缺口）（简支梁）（缺口）	kJ/m²	73 5.3	58.2 12.4	4.3~18.2	0.86~11.1	10.7~15	不断 55.8~90	65 22	57.8 10.7	不断 90	不断 74
	27	布氏硬度 HB		14.2	16.6	R50~115	R35~125	R95~115	11.4 M75	14.5	13.5	10.4	11.30
电气性能	28	表面电阻率	Ω	3.02×10^{16}	2.86×10^{16}				3.02×10^{15}	10^{16}	10^{16}		6.6×10^{13}
	29	体积电阻率	Ω·m	3.92×10^{14}	3.67×10^{14}	$10^{10}\sim10^{12}$	$10^{10}\sim10^{12}$	$1.0\sim1.5\times10^{9}$	3.06×10^{15}	10^{15}	10^{15}	9.98×10^{13}	2.9×10^{15}
	30	击穿电压	kV/mm		30~35	9.8~14.4	11.8~23.6	>15	17~22	22	22		13~19
	31	介电常数（10^6 Hz）		3.04	3.7	3.2~7.0	6.4	2.54	2.54	3.17	3.17	3.06	2.40
	32	介电损耗（10^6 Hz）		1.61×10^{-2}	1.33×10^{-2}	0.01~0.10	0.06~0.09	0.006~0.007	$6\sim7\times10^{-3}$	7×10^{-3}	$3\sim5\times10^{-3}$	8×10^{-3}	5×10^{-3}
	33	耐电弧性	S		90~120	50~310		120	120	5~120	5~120		70~120

		聚合物	单位	聚甲醛		聚砜					聚苯醚	
				纯	聚四氟乙烯填充	纯	30%玻璃纤维增强	聚四氟乙烯填充	聚芳砜	聚醚砜	纯	改性聚苯醚（与聚苯乙烯共混）
1	2	3	4	33	34	35	36	37	38	39	40	41
力学性能	18	屈服强度	MPa	69	62	82	>103	77	98	104	87	82
	19	拉伸强度	MPa	60	45~50	58	>103	55	98	97	69	67
	20	断裂伸长率	%	55	59~72	30	0	28		26	14	55
	21	拉伸弹性模量	GPa	2.5		2.5	3.0	2.0		2.6	2.5	2.1
	22	弯曲强度	MPa	104	105	>120	>180	107	154	147	140	130
	23	弯曲弹性模量	GPa	1.8	2.1~2.8	2.0	3.1	1.8	2.1	2.1	2.0	1.7
	24	压缩强度	MPa	69	73~88	85	116	>60	127	113	103	93
	25	剪切强度	MPa	45		45	>45	>40			725	
	26	冲击韧度（无缺口）（简支梁）（缺口）	kJ/m²	202 15	88~90 13~16	430 20	46 10.1	270 10.9	102 17	480 18	100 13.5	310 27
	27	布氏硬度 HB		11.20 M78	12.5	12.7 M69、R120	14	12.8	14.0 M110	12.93	13.3 R118~123	13.5 R119

续表 1.4-1b

		聚合物	单位	聚甲醛		聚砜					聚苯醚	
				纯	聚四氟乙烯填充	纯	30%玻璃纤维增强	聚四氟乙烯填充	聚芳砜	聚醚砜	纯	改性聚苯醚（与聚苯乙烯共混）
电气性能	28	表面电阻率	Ω			6.5×10^{16}	$>10^{16}$	$>10^{18}$	1.8×10^{14}	4.52×10^{16}	2.1×10^{16}	2.96×10^{14}
	29	体积电阻率	Ω·m	1.87×10^{14}		9.46×10^{14}	$>10^{14}$	$>10^{14}$	1.1×10^{15}	6.14×10^{14}	2.0×10^{14}	3.8×10^{14}
	30	击穿电压	kV/mm	18.6		16.1	20	22	29.7		16～20.5	
	31	介电常数（10^6 Hz）		3.56		2.97			3.57	3.07	2.70	2.95
	32	介电损耗（10^6 Hz）		7.8×10^{-3}		5.6×10^{-3}			8.2×10^{-3}	6.92×10^{-3}	1.33×10^{-3}	2.03×10^{-3}
	33	耐电弧性	S	129～140	129～140	122	122	122	67			75

		聚合物	单位	氯化聚醚		聚酚氧	聚酰胺树脂					
							尼龙 1010		尼龙 6		尼龙 610	
				纯	改性氯化聚醚（与聚乙烯共混）	纯	纯	30%玻璃纤维增强	纯	30%玻璃纤维增强	纯	40%玻璃纤维增强
1	2	3	4	42	43	44	45	46	47	48	49	50
力学性能	18	屈服强度	MPa	32	34	68	62	174	70	164	75	210
	19	拉伸强度	MPa	26	26	48～53	54	174	62	164	56	210
	20	断裂伸长率	%	230	120	40～100	168	0	90～200	0	66	0
	21	拉伸弹性模量	GPa	1.1		2.7	1.8	8.7	2.6		2.3	11.4
	22	弯曲强度	MPa	49	41	137	88	208	96	227	110	281
	23	弯曲弹性模量	GPa	0.9		2.4	1.3	4.6	2.3	7.5	1.8	6.5
	24	压缩强度	MPa	38	44	81	57	134	92	180	76	165
	25	剪切强度	MPa				42	59	59		42	93
	26	冲击韧度（无缺口）（简支梁）（缺口）	kJ/m²	不断 10.7	38 7.7	220 13.4	不断 25.3	84 18	不断 11.8	80 15.5	82.6 15.2	103 38
	27	布氏硬度 HB		4.2 R100	3.9	10 R121	9.75	13.6	11.6 R85～114	14.5	9.52 R90～113	14.9
电气性能	28	表面电阻率	Ω	2.61×10^{16}			4.7×10^{15}	3.7×10^{15}	6.1×10^{15}	1.57×10^{13}	4.9×10^{13}	$>10^{13}$
	29	体积电阻率	Ω·m	1.56×10^{14}		5.75×10^{13}	1.5×10^{13}	6.7×10^{13}	1.7×10^{14}	4.77×10^{13}	3.7×10^{14}	$>10^{12}$
	30	击穿电压	kV/mm	16.4～20.2			20	>20	>20		15～25	23

续表 1.4-1b

		聚合物	单位	氯化聚醚		聚酚氧	聚酰胺树脂					
							尼龙 1010		尼龙 6		尼龙 610	
				纯	改性氯化聚醚（与聚乙烯共混）	纯	纯	30%玻璃纤维增强	纯	30%玻璃纤维增强	纯	40%玻璃纤维增强
电气性能	31	介电常数（10^6 Hz）		3.1		3.69	3.1	2.73	3.4	3.43	2.98	3.1
	32	介电损耗（10^6 Hz）		8.38×10^{-3}		4.9×10^{-2}	1.6×10^{-2}	2.7×10^{-2}	7.0×10^{-2}	1.59×10^{-2}	9.05×10^{-3}	1.7×10^{-2}
	33	耐电弧性	S									

		聚合物	单位	聚酰胺树脂					含氟树脂			
				尼龙 66		尼龙 9	尼龙 11	MC－尼龙	聚四氟乙烯	聚三氟氯乙烯	聚偏氟乙烯	四氟乙烯与六氟丙烯共聚
				纯	30%玻璃纤维增强			碱聚合浇铸尼龙				
1	2	3	4	51	52	53	54	55	56	57	58	59
力学性能	18	屈服强度	MPa	89	146	55	54	97	14～25	32～40	46～49	20～25
	19	拉伸强度	MPa	74	146	38	42	84				
	20	断裂伸长率	%	28	0	75	80	36	25～35	30～190	30～300	250～370
	21	拉伸弹性模量	GPa	1.2～2.8	6.0～12.6		1.4	3.6	0.4	1.1～1.3	0.8	0.3
	22	弯曲强度	MPa	126	215	90	101	134	11～14	55～70		
	23	弯曲弹性模量	GPa	2.8	4.7	1.3	1.6	4.2		1.3～1.8	1.4	
	24	压缩强度	MPa	71～98	105～168	60	51	98	12 42（1%变形）	32～52	70	
	25	剪切强度	MPa	67	98	50	40			38～42		
	26	冲击韧度（无缺口）（简支梁）（缺口）	kJ/m²	49 6.5	76 17.5	不断	56 15	不断	不断 16.4	13～17	160 20.3	不断
	27	布氏硬度 HB		12.2 R100～118	15.6 M94	8.31	7.5 R100	12.5 R91	R58 邵 D50～65	9～13 邵 D74～78	邵 D80	R25
电气性能	28	表面电阻率	Ω	3.1×10^{13}		3.06×10^{14}	3.1×10^{14}	9.3×10^{14}	$>10^{17}$	$>10^{18}$		
	29	体积电阻率	Ω·m	4.2×10^{12}	5×10^{13}	4.44×10^{13}	1.6×10^{13}	8×10^{13}	$>10^{16}$	$>10^{15}$	2×10^{12}	$0.94～2.1\times10^{16}$
	30	击穿电压	kV/mm	>15	16.4～20.2	>15	>15	19.1	25～40	19.7	10.2	40
	31	介电常数（10^6 Hz）		4	4.7	3.1	3.7	3.7 （60 Hz）	2.0～2.2	2.3～2.7		2.1

续表 1.4-1b

		聚合物	单位	聚酰胺树脂					含氟树脂			
				尼龙 66		尼龙 9	尼龙 11	MC－尼龙	聚四氟乙烯	聚三氟氯乙烯	聚偏氟乙烯	四氟乙烯与六氟丙烯共聚
				纯	30%玻璃纤维增强			碱聚合浇铸尼龙				
电气性能	32	介电损耗（10^6 Hz）	4×10^{-3}	$1.7\sim2.6\times10^{-2}$	2.49×10^{-3}	6×10^{-2}	2×10^{-2}	0.000 2（60 Hz）	0.001 2（60 Hz）	0.049（60 Hz）	0.000 7	
	33	耐电弧性	S						>200	360	50～70	>165

表 1.4-1c 热塑性聚合物化学性能

		聚合物	聚乙烯		聚丙烯				聚甲基丙烯甲酯		
			高密度	低密度	纯聚丙烯	乙烯丙烯嵌段共聚	玻璃纤维增强	添加 $CaCO_3$ 等填充物	聚甲基丙烯酸甲酯	与苯乙烯共聚	与α-甲基苯乙烯共聚
1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13
化学性能	34	日光及气候影响	在大气中会被紫外线破坏，若加入 2.0%～2.5%炭黑稳定剂，能改善抗大气老化性能		不含稳定剂时表面迅速变色、发脆，若添加抗氧化剂时会改善其抗大气老化性能				能透过紫外光达 73.5%，有一定的耐候性		
	35	耐酸性及对盐溶液的稳定性	不耐氧化性酸		60℃以下中等浓度的酸类无影响，强酸及高浓度氧化剂能引起破坏，对水和无机盐溶液稳定				除强氧化酸外，对酸、盐、水均稳定		
	36	耐碱性	耐碱类化合物		对碱类稳定				除对强碱有侵蚀外，对弱碱较为稳定		
	37	耐油性	对动、植物油，矿物油溶胀，随温度提高更甚		对多数油类中稳定，能吸收极少量矿物油、植物油				对动、植物油，矿物油稳定		
	38	耐有机溶剂性	脂肪烃、芳香烃、酮类、醇类、酯类增塑剂等有机溶剂会加速聚乙烯应力开裂		室温下不溶于有机溶剂，超过 80℃能溶于苯、甲苯等芳香烃及氯化烃中，与溶剂长接触不产生脆裂				对芳香烃、氯化烃等有机化合物能溶解，醇类脂肪族无影响		

		聚合物	聚氯乙烯		聚苯乙烯			聚苯乙烯			
			硬质	软质	一般型	抗冲型	20～30%玻璃纤维增强	ACS	AAS	ABS	ABS 玻纤增强
1	2	3	14	15	16	17	18	19	20	21	22
化学性能	34	日光及气候影响	对紫外线敏感		受阳光的作用会变黄，变色的程度取决于聚合物中存在杂质含量			耐候性要比聚苯乙烯强，加黑色颜料的苯乙烯共聚物经户外大气侵蚀二年，其外观和性能基本不变			
	35	耐酸性及对盐溶液的稳定性	对大多数无机酸和盐类等水溶液稳定，但对强酸略有侵蚀		能耐有机酸、盐等水溶液			对酸、水、无机盐几乎完全没有影响，在冰醋酸中会引起应力开裂			
	36	耐碱性	对强碱侵蚀，弱碱稳定		对碱类化合物稳定			耐碱类性能优良			
	37	耐油性	对各种油类稳定		影响表面及颜色			对某些植物油会引起应力开裂			
	38	耐有机溶剂性	可溶解于酮类和其他芳香族溶剂。通常增塑剂加入会使聚氯乙烯制品侵蚀和萃取		受许多烃类、酮类高级脂肪族的侵蚀而软化或溶解，对醇类稳定			在酮、醛、酯以及有些氯化烃中要溶解，长期接触烃类会软化和溶胀			

续表 1.4-1c

聚合物			聚对苯二甲酸乙二醇酯		纤维素			聚碳酸酯			改性聚碳酸酯	
			纯	玻璃纤维增强	乙基纤维素	醋酸纤维素	硝酸纤维素	纯	20~30%长玻纤维增强	20~30%短玻璃纤维增强	与高密度聚乙烯共混	与ABS共混
1	2	3	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
化学性能	34	日光及气候影响	在大气中缓慢老化		大气中易老化			日光照射微脆化，经玻璃纤维增强后紫外线影响减弱			日光照射微脆化	
化学性能	35	耐酸性及对盐溶液的稳定性	对大多数的浓无机酸侵蚀，对弱无机酸稳定。在热水中有水解作用		强酸侵蚀，弱酸稳定			对稀无机酸、有机酸、盐溶液和水稳定。强酸、氧化剂有破坏作用，在大于60℃水中发生水解作用			对稀无机酸、有机酸、盐溶液和水稳定、不耐强酸、氧化剂	
化学性能	36	耐碱性	不耐强碱，耐弱酸		强碱弱碱均稳定			弱碱影响较轻，强碱溶液、氨和胺类能引起腐蚀或分解			弱碱影响较轻，胺类强碱溶液要引起腐蚀	
化学性能	37	耐油性	对油类稳定		在油类中稳定			对动、植物油和多数烃油及其酯类稳定，含有极性溶剂的某些矿物油类有影响			对动、植物油和多数烃油及酯类稳定	
化学性能	38	耐有机溶剂性	能耐多种有机溶剂如氯化烃、芳香烃等		在芳香烃、脂肪烃中稳定可溶解在氯代烃中			溶于氯化烃和部分酮、酯及芳香烃中，不溶于脂肪族碳氢化合物、醚和醇类			溶于氯化烃、酮、酯及芳香烃中，可对醇，可对醇、醚、脂肪族稳定	

聚合物			聚甲醛		聚砜					聚苯醚	
			纯	聚四氟乙烯填充	纯	30%玻璃纤维增强	聚四氟乙烯填充	聚芳砜	聚醚砜	纯	改性聚苯醚（与聚苯乙烯共混）
1	2	3	33	34	35	36	37	38	39	40	41
化学性能	34	日光及气候影响	长期暴露于紫外线辐射下冲击强度显著下降，表面粉化、龟裂、机械强度下降		抗氧性较优异，不耐强辐射紫外线，较长期照射后冲击强度将有明显下降					对紫外线不稳定，在阳光中长期暴露表面颜色变深	
化学性能	35	耐酸性及对盐溶液的稳定性	有机酸、盐溶液和水无影响，强酸、强氧化剂，耐蚀性较差		除浓硝酸、硫酸外，对其它强和弱的无机酸、有机酸、盐和水均稳定					对水、强和弱的无机酸和有机酸稳定，盐溶液、水无影响	
化学性能	36	耐碱性	强和弱碱均无影响，长期作用后微有侵蚀		在强碱、弱碱中稳定					弱碱无影响，强碱长时间作用能引起缓慢分解	
化学性能	37	耐油性	耐各种油类、酯类，性能稳定		对一般烃油稳定，含有极性的某些矿物油类有影响					不耐汽油，在汽油中会发生开裂	
化学性能	38	耐有机溶剂性	耐醛、酯、醚、烃，仅酚类有影响		在酯和酮类中会发生溶胀且有部分溶解，并溶于氯化烃和芳香烃中					溶于氯化烃、芳香烃中，不溶于脂肪烃、醚和醇类	

聚合物			氯化聚醚		聚酚氧	聚酰胺树脂					
						尼龙1010		尼龙6		尼龙610	
			纯	改性氯化聚醚（与聚乙烯共混）	纯	纯	30%玻纤增强	纯	30%玻纤增强	纯	40%玻纤增强
1	2	3	42	43	44	45	46	47	48	49	50
化学性能	34	日光及气候影响	日光照射后，延伸率明显下降		不耐紫外线长期照射	在阳光下暴晒半年后，其物理力学性能特别是冲击韧性和延伸率，将明显下降；若添加抗氧剂及紫外线或加碳黑，其耐日光照射性能将有明显改善					
化学性能	35	耐酸性及对盐溶液的稳定性	除强氧化剂如浓硝酸、双氧水、发烟硫酸在较高温度下引起腐蚀外，其它均好		耐稀酸盐溶液稳定，不耐强氧化酸	能被硫酸、甲酸、乙酸等溶解或部分溶解，能被硝酸、盐酸所水解；在常温下某些盐类如氯化钙饱和的甲醇溶液和强氧化剂会引起破坏					

续表 1.4-1c

聚合物			氯化聚醚		聚酚氧	聚酰胺树脂					
			纯	改性氯化聚醚（与聚乙烯共混）	纯	尼龙 1010		尼龙 6		尼龙 610	
						纯	30%玻纤增强	纯	30%玻纤增强	纯	40%玻纤增强
化学性能	36	耐碱性	在较高温度下可耐各种碱类		弱碱稳定，不耐强碱、胺类化合物	能耐各种浓度的碱					
	37	耐油性	对汽油、松节油稳定		对油类稳定	对各种动、植物油和矿物油类，有较好的稳定性					
	38	耐有机溶剂性	脂肪烃、芳香烃、醇类稳定，丙酮、酯类及苯胺有影响		耐溶剂性能差，对脂肪烃稳定	不受醇、酯碳氢化合物、卤化碳氢化合物、酮等的影响，可在高温下，尼龙溶解于乙二醇、冰醋酸、氯乙醇、丙二醇、1.5-戊二醇、三氯乙烯和氯化锌的甲醇溶液，能溶于高极性物质如苯酚、甲酚中					

聚合物			聚酰胺树脂					含氟树脂			
			尼龙 66		尼龙 9	尼龙 11	MC-尼龙	聚四氟乙烯	聚三氟氯乙烯	聚偏氟乙烯	四氟乙烯与六氟乙烯共聚物
			纯	30%玻纤增强	纯	纯	碱聚合浇铸尼龙				
1	2	3	51	52	53	54	55	56	57	58	59
化学性能	34	日光及气候影响	在阳光下暴晒半年后，其物理力学性能特别是冲击韧性和延伸率，将明显下降；若添加抗氧剂及紫外线或加碳黑，其耐日光照射性能将有明显改善					能耐紫外线，可耐辐射性能较差，当 γ 射线辐照后变脆，当辐照剂量达 2.58×10^4 C/kg时，就分解成粉末			
	35	耐酸性及对盐溶液的稳定性	能被硫酸、甲酸、乙酸等溶解或部分溶解，能被硝酸、盐酸所水解；在常温下某些盐类如氯化钙饱和的甲醇溶液和强氧化剂引起破坏					高温下浓酸、稀酸或强氧化剂不起作用，仅发现与熔融碱金属起作用			
	36	耐碱性	能耐各种浓度的碱					浓碱、稀碱均无影响			
	37	耐油性	对各种动、植物油和矿物油类，有较好的稳定性					矿物油、润滑油脂、石蜡均无影响			
	38	耐有机溶剂性	不受醇、酯碳氢化合物、卤化碳氢化合物、酮等的影响，可在高温下，尼龙溶解于乙二醇、冰醋酸、氯乙醇、丙二醇、1.5-戊二醇、三氯乙烯和氯化锌的甲醇溶液，能溶于高极性物质如苯酚、甲酚中					任何有机溶剂均无影响			

表 1.4-2a 热固性聚合物物理化学力学、电学性能

聚合物			单位	酚醛树脂				脲醛树脂	密胺树脂		呋喃树脂	有机硅树脂	
				无填料	木粉填充	石棉填充	玻纤填充	α-纤维素填充	无填料	α-纤维素填充	石棉填充	浇铸（软质）	玻璃纤维填充
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
物理性能	1	密度	g/cm³	1.25~1.30	1.34~1.45	1.45~2.00	1.69~1.95	91.47~1.52	1.48	1.47~1.52	1.57	0.99~1.50	1.80~1.90
	2	比容	cm³/g	0.80~0.77	0.75~0.69	0.69~0.50	0.59~0.51	0.68~0.66	0.67	0.68~0.66	0.57	1.01~0.67	0.55~0.53
	3	吸水率 24 h 长期	%	0.1~0.2	0.3~1.2	0.1~0.5	0.03~1.20	0.4~0.8	0.3~0.5	0.1~0.6	0.01~0.20	7 天，0.12	0.2
	4	热变形温度	℃（180 N/cm²）	115~126	148~187	148~260	150~310	126~140	147	176~187			480
	5	线胀系数	10^{-5}/℃	2.5~6.0	3.0~4.5	0.8~4.0	0.8~2.0	2.2~3.6		4.0		8.0~30.0	2.0~5.0
	6	成形收缩率	%	1.0~1.2	0.4~0.9	0.2~0.9	0.0~0.4	0.6~1.4	1.1~1.2	0.5~1.5		0.00~0.6	0.0~0.5
	7	比热容	J/（kg·K）	1 680	1 510	1 260	1 070	1 680		1 680			840

续表 1.4-2a

聚合物			单位	酚醛树脂				脲醛树脂	密胺树脂		呋喃树脂	有机硅树脂	
				无填料	木粉填充	石棉填充	玻纤填充	α-纤维素填充	无填料	α-纤维素填充	石棉填充	浇铸（软质）	玻璃纤维填充
物理性能	8	热导率	W/（m·K）	0.189	0.256	0.546	0.478	0.357		0.357		0.231	0.336
	9	燃烧性	m/min	极慢	极慢	0.80	1.60	自熄	自熄	不燃	慢燃	自熄	慢燃
化学性能	10	有机溶剂		尚耐				无至轻微	无		耐	溶胀	侵蚀
	11	弱酸		无至轻微，与酸的种类有关				侵蚀	无		无至轻微	无至轻微	
	12	强酸		受氧化酸的分解，对还原酸和有机酸作用，无至轻微				分解，侵蚀	分解		氧化侵蚀	轻微至激烈	
	13	弱碱		轻微至明显，与碱的种类有关				轻微至明显	无		无	无至轻微	
	14	强碱		分解，侵蚀				分解	侵蚀		稍蚀	轻微至明显	
	15	阳光		表面变黑				变成灰色	退色	变黄	无	无	

聚合物			单位	环氧树脂				醇酸树脂			邻苯二甲酸二烯丙酯	
				无机物填充	玻纤填充	酚醛改性	脂环族环氧	无机物填充	石棉填充	玻纤填充	玻纤填充	无机物填充
1	2	3	4	15	16	17	18	19	20	21	22	23
物理性能	1	密度	g/cm^3	1.70～2.10	1.70～2.00	1.16～1.21	1.16～1.21	1.60～2.30	1.65～2.20	2.03～2.33	1.51～1.78	1.65～1.68
	2	比容	cm^3/g	0.58～0.47	0.58～0.50	0.86～0.83	0.86～0.83	0.62～0.43	0.60～0.45	0.49～0.43	0.66～0.56	0.61～0.59
	3	吸水率（24 h 长期）	%	0.03～0.20	0.04～0.20	优良		0.05～0.50	0.14	0.03～0.50	0.12～0.35	0.20～0.5
	4	热变形温度	℃（180 N/cm^2）	107～230	107～230	148～260	90～230	176～260	157	200～260	165～230	160～280
	5	线胀系数	10^{-5}/℃	3.0～6.0	3.0～5.0			2.0～5.0		1.5～3.3	1.0～3.6	1.0～4.2
	6	成形收缩率	%	0.4～1.0	0.4～0.8			0.3～1.0	0.4～0.7	0.1～1.0	0.1～0.5	0.5～0.7
	7	比热容	J/（kg·K）					1 050		1 050		
	8	热导率	W/（m·K）	0.294	0.294			0.781		0.840	0.420	0.672
	9	燃烧性	m/min	慢燃	自熄			慢燃	自熄	慢燃	不燃	不燃
化学性能	10	有机溶剂		轻微至无				尚好	无	尚好	无	
	11	弱酸		无				无	无	差至稍好	无	
	12	强酸		轻微至稍蚀				侵蚀	轻微	差至稍好	轻微	
	13	弱碱		轻微至无				侵蚀	无	差至稍好	无至轻微	
	14	强碱		轻微至侵蚀		无或稍蚀		分解	轻微	差至稍好	轻微	
	15	阳光		轻微		变黑色	无	无	无	无	无	

续表 1.4-2a

聚合物			单位	不饱和聚酯				聚酰亚胺				聚胺酯
				浇铸（硬）	浇铸（软）	玻纤丝填充	玻纤布填充	F4 改性	石墨填充	玻纤填充	包封级	纯
1	2	3	4	24	25	26	27	28	29	30	31	32
物理性能	1	密度	g/cm³	1.10 ~ 1.46	1.01 ~ 1.20	1.35 ~ 2.30	1.50 ~ 2.10	1.42	1.45	1.90	1.55	1.10 ~ 1.50
	2	比容	cm³/g	0.91 ~ 0.68	0.99 ~ 0.83	0.74 ~ 0.43	0.66 ~ 0.47	0.70	0.69	0.53	0.64	0.91 ~ 0.67
	3	吸水率 24 h 长期	%	0.15 ~ 0.60	0.50 ~ 2.50	0.01 ~ 1.00	0.05 ~ 0.50	0.30	0.60	0.20	0.11	0.02 ~ 1.50
	4	热变形温度	℃（180 N/cm²）	60 ~ 200		200	200	287	287	348	287	
	5	线胀系数	10^{-5}/℃	5.5 ~ 10.0		2.5 ~ 5.0	1.3 ~ 3.0	6.6	1.5	1.5	4.5	
	6	成形收缩率	%			0.0 ~ 0.2	0.0 ~ 0.2	0.6	0.6	0.1 ~ 0.2	0.3	
	7	比热容	J/（kg·K）									1 800
	8	热导率	W/（m·K）	0.168				0.218	0.147	0.504	0.281	0.210
	9	燃烧性	m/min			3.4		不燃	不燃	不燃	不燃	自熄
化学性能	10	有机溶剂		稍耐				极耐				中等
	11	弱酸		耐				耐				轻微
	12	强酸		侵蚀				耐				侵蚀
	13	弱碱		耐				侵蚀				轻微
	14	强碱		稍蚀至侵蚀				侵蚀				侵蚀
	15	阳光		微黄或轻微								变黄

表 1.4-2b　热固性聚合物力学、电气性能

聚合物				酚醛树脂				脲醛树脂	密胺树脂		呋喃树脂	有机硅树脂	
				无填料	木粉填充	石棉填充	玻纤填充	α-纤维素填充	无填料	α-纤维素填充	石棉填充	浇铸（软质）	玻纤填充
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
力学性能	16	拉伸强度	MPa	49 ~ 56	35 ~ 63	31 ~ 52	35 ~ 126	38 ~ 91		49 ~ 91	21 ~ 31	2.4 ~ 7.0	28 ~ 45
	17	断裂伸长率	%	1.0 ~ 1.5	0.4 ~ 0.8	0.2 ~ 0.5	0.2	0.5 ~ 1.0		0.6 ~ 0.9		100 ~ 10 000	
	18	拉伸弹性模量	GPa	5.2 ~ 7.0	5.6 ~ 11.9	7.0 ~ 21.0	13.3 ~ 23.1	7.0 ~ 10.5		8.4 ~ 9.8	11.0	63	
	19	弯曲强度	MPa	84 ~ 105	49.0 ~ 98.0	49.0 ~ 98.0	70.0 ~ 420.0	70 ~ 126	77 ~ 84	70 ~ 112	4.2 ~ 63.0		70 ~ 98
	20	弯曲弹性模量	GPa		7.0 ~ 8.4	7.0 ~ 15.4	14.0 ~ 23.1	9.1 ~ 11.2		7.7			7.0 ~ 17.5
	21	压缩强度	MPa	70 ~ 210	154 ~ 252	140 ~ 245	112 ~ 490	175 ~ 315	280 ~ 315	280 ~ 315	70 ~ 91	0.7	70 ~ 98
	22	剪切强度	MPa		13 ~ 15	13 ~ 20	30						

续表 1.4-2b

		聚合物		酚醛树脂				脲醛树脂	密胺树脂		呋喃树脂	有机硅树脂	
				无填料	木粉填充	石棉填充	玻纤填充	α-纤维素填充	无填料	α-纤维素填充	石棉填充	浇铸（软质）	玻纤填充
力学性能	23	冲击强度（悬臂梁，缺口）	J/m	10.6～19.2	12.8～32.0	13.8～186.8	16.0～960	13.3～21.3		12.8～18.6			16～427
	24	硬度	洛氏	M124～128	M100～115	M105～115	E54～101	M110～120		M115～125	R110	15～65（肖氏 A）	M80～90
电气性能	25	表面电阻率	Ω	10^{10}～10^{12}	10^{9}～10^{12}	10^{8}～10^{12}	10^{9}～10^{12}						
	26	体积电阻率	Ω·m	10^{9}～10^{10}	10^{7}～10^{11}	10^{8}～10^{11}	10^{10}～10^{11}	10^{10}～10^{11}		0.8～2.0×10^{10}		10^{12}～10^{13}	10^{12}
	27	介电强度	kV/mm	11.8～15.7	10.2～15.7	7.8～14.2	5.5～15.7	11.8～15.7		10.6～11.8		21.6	7.8～15.7
	28	介电常数（10^6 Hz）		5.0～6.5	5.0～13.0	5.0～20.0	5.0～7.1	7.0～9.5		7.9～9.5		2.7～4.2	3.3～5.0
	29	介电损耗（10^6 Hz）		0.06～0.10	0.05～0.30	0.05～0.20	0.04～0.05	0.035～0.043		0.03～0.083		0.001～0.025	0.004～0.030
	30	耐电弧性	S			10～190	4～190	80～150	100～145	110～140		115～130	200～250

		聚合物		环氧树脂				醇酸树脂			苯二甲酸二烯丙酯	
				无机物填充	玻纤填充	酚醛改性	脂环族环氧	无机物填充	石棉填充	玻纤填充	玻纤填充	无机物填充
1	2	3	4	15	16	17	18	19	20	21	22	23
力学性能	16	拉伸强度	MPa	28～70	35～100	42～84	56～84	21～63	31～63	28～66	42～77	35～60
	17	断裂伸长率	%			2.0～6.0	2.0～10.0					
	18	拉伸弹性模量	GPa					3.5～21.0	14.0～21.0	14.0～19.6	9.8～15.4	8.4～15.4
	19	弯曲强度	MPa	42～105	56～140		70～91	42～119	56.0～70.0	59.5～182.0	77.0～175.0	59.5～77.0
	20	弯曲弹性模量	GPa					14.0	14.0～21.0	14.0		
	21	压缩强度	MPa	126～210	126～210		105～140	84～266	157.5	105～252	175～245	140～224
	22	剪切强度	MPa									
	23	冲击强度（悬臂梁，缺口）	J/m	16.0～24.0	26.6～106.7			16.0～26.6	24.0～26.6	26.6～854	21.3～800	16.0～24.0
	24	硬度	洛氏	M100～112	M100～112			60～70（巴氏）	M99	55～80（巴氏）	E80～87	E61
电气性能	25	表面电阻率	Ω		10^{11}～10^{13}			10^{13}～10^{14}		10^{11}～10^{13}		
	26	体积电阻率	Ω·m	>10^{12}	>10^{12}	>10^{13}	>10^{13}	10^{12}～10^{13}	6.6×10^{6}	6×10^{10}～1.5×10^{13}	10^{11}～10^{14}	10^{11}

续表 1.4-2b

		聚合物		环氧树脂				醇酸树脂			苯二甲酸二烯丙酯	
				无机物填充	玻纤填充	酚醛改性	脂环族环氧	无机物填充	石棉填充	玻纤填充	玻纤填充	无机物填充
电气性能	27	介电强度	kV/mm	9.8 ~ 15.7	9.8 ~ 15.7			13.7 ~ 17.7	14.9	9.8 ~ 20.8	15.5 ~ 17.7	15.5 ~ 16.5
	28	介电常数 (10^6 Hz)		3.5 ~ 5.0	3.5 ~ 5.0	3.7	3.2	5.1 ~ 7.5		5.9 ~ 7.3	4.3 ~ 4.6	5.2
	29	介电损耗 (10^6 Hz)		0.01	0.01	0.003	0.005	0.009 ~ 0.060		0.007 ~ 0.041	0.010 ~ 0.050	0.030 ~ 0.100
	30	耐电弧性	S	120 ~ 180	120 ~ 180		优良	75 ~ 240	138	130 ~ 420	125 ~ 180	140 ~ 190

		聚合物		不饱和聚酯				聚酰亚胺				聚胺酯
				浇铸（硬）	浇铸（软）	玻纤丝填充	玻纤布填充	F4 改性	石墨填充	玻纤填充	包封级	纯
1	2	3	4	24	25	26	27	28	29	30	31	32
力学性能	16	拉伸强度	MPa	42 ~ 91	3.5 ~ 21	100 ~ 210	210 ~ 350	35	40	189	18	
	17	断裂伸长率	%	< 5.0	40 ~ 310	0.5 ~ 5.0	0.5 ~ 2.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	100 ~ 1 000
	18	拉伸弹性模量	GPa	2.1 ~ 4.5		5.6 ~ 14.0	10.5 ~ 31.5			20.0		
	19	弯曲强度	MPa	59.5 ~ 161.0		70.0 ~ 280.0	280 ~ 560	49.7	89.6	346.5	70.0	4.9 ~ 31.5
	20	弯曲弹性模量	GPa			7.0 ~ 21.0		2.7	6.3	22.7	4.3	0.07 ~ 0.70
	21	压缩强度	MPa	91.0 ~ 210		105 ~ 210	175 ~ 350	140	140	227.5	67.9	140
	22	剪切强度	MPa									
	23	冲击强度（悬臂梁，缺口）	J/m	10.6 ~ 21.3	> 370	106 ~ 1 060	266 ~ 1 600	13.3	13.3	907	40.5	1 334
	24	硬度	洛氏	M70 ~ 115	84 ~ 94（肖氏）	50 ~ 80（巴氏）	60 ~ 80（巴氏）	M115	M110	M120	50（肖氏 D）	10A ~ 90D（肖氏）
电气性能	25	表面电阻率	Ω									
	26	体积电阻率	Ω·m	10^{13}		10^{12}	10^{12}	2×10^{14}	10^6	5×10^{13}	8×10^{12}	$2 \times 10^9 \sim 10^{13}$
	27	介电强度	kV/mm	14.9 ~ 19.6	9.8 ~ 15.7	13.7 ~ 19.6	13.5 ~ 19.6	14.9		19.6	28.5	11.8 ~ 19.6
	28	介电常数 (10^6 Hz)		3.0 ~ 4.3	4.4 ~ 8.1	3.7 ~ 6.0	4.1 ~ 5.5			4.8		4.0 ~ 7.5
	29	介电损耗 (10^6 Hz)		0.003 ~ 0.028	0.026 ~ 0.310	0.01 ~ 0.04	0.01 ~ 0.04	0.002		0.003		0.050 ~ 0.060
	30	耐电弧性	S	125	135	120 ~ 180	60 ~ 120					

这些热塑性聚合物为：(1) 聚乙烯 (PE)；(2) 聚丙烯 (PP)；(3) 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)；(4) 聚氯乙稀 (PVC)；(5) 聚苯乙烯 (PS)；(6) 苯乙烯共聚树物；(7) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PETP)；(8) 纤维素；(9) 聚碳酸酯 (PC)；(10) 改性聚碳酸酯；(11) 聚甲醛 (POM)；(12) 聚砜 (PSU)；(13) 聚苯醚 (PPO)；(14) 氯化聚醚；(15) 聚酚氧；(16) 聚酰胺 (PA)；(17) 含氟塑料。

8.2 热固性聚合物

表1.4-2列出了热固性聚合物物理、化学、力学和电学性能。表中所列热固性聚合物常见品种包括：(1) 酚醛树脂；(2) 脲醛树脂；(3) 蜜胺树脂；(4) 呋喃树脂；(5) 有机硅；(6) 环氧树脂；(7) 醇酸树脂；(8) DAP (聚邻苯二甲酸二稀丙酯)；(9) 不饱和聚酯；(10) 聚酰亚胺；(11) 聚氨酯等。

编写：唐志玉 (四川大学)

参考文献

1 化工材料咨询研究小组．化工材料咨询报告．北京：中国石油出版社，1999
2 周其凤，胡汉杰主编．高分子化学．北京：，化学工业出版社，2001
3 瞿金平、胡汉杰主编．聚合物成形原型及成形技术．北京：化学工业出版社，2001
4 殷敬华、莫志深主编．现代高分子物理学．北京：科学出版社，2001
5 杨玉良、胡汉杰主编．高分子物理．北京：化学工业出版社，2001
6 施良和、胡汉杰主编．高分子科学的今天与明天．北京：化学工业出版社，1994
7 黄锐等．塑料工程手册，北京：机械工业出版社，2000
8 黄锐等．塑料成形工艺学，北京：轻工出版社，1996
9 R.J赫恩南德兹等．塑料包装—性能、加工、应用、条例，杨鸣波等译．北京：化学工业出版社，2004
10 何曼君等．《高分子物理》，上海：复旦大学出版社，1990
11 沈家瑞等．聚合物共混物与合金．广州：华南理工大学出版社，1999
12 吴培熙等．聚合物共混改性．北京：中国轻工业出版社，1996
13 钱孟平．应用物理化学·辐射化学．上海：华东理工大学，1998
14 唐志玉、徐佩弦主编．塑料制品设计师指南．北京：国防工业出版社，1993

第2篇

塑料工程

主　编　吴智华

编　写　吴智华　杨　伟　尹　波　杨鸣波
姜向新　任显诚　王　劲　凌　红
彭少贤　卢秀萍　邬素华　吕云伟
杨　其　张季冰　张兴铨　冯　钠
陈晓婷　阮文红　李忠明　刘正英
刘廷华　左　敏　陈　俊　权　慧

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 概 述

1 塑料分类

（1）按塑料特性分

1）热塑性塑料　指在特定温度下能反复加热软化和冷却硬化的塑料。常用的热塑性塑料有聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺（又称尼龙）、ABS、聚甲基丙烯酸甲酯、热塑性聚酯、聚甲醛、聚碳酸酯、聚苯醚、氯化聚醚、聚砜和氟塑料等以及由这些塑料并用组成的共混物或塑料合金。

2）热固性塑料　指在一定条件（如加热、加压）下能通过化学反应固化成不熔不溶性物的塑料。常用的热固性塑料有酚醛塑料、聚氨酯塑料、氨基塑料、环氧塑料、不饱和聚酯塑料、呋喃树脂、有机硅树脂、烯丙基树脂等及其改性树脂为基体制成的塑料。

（2）按塑料用途分

1）通用塑料　指产量特别大、用途广、价格低的一类塑料。主要包括六大品种，即聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、酚醛塑料和氨基塑料。这类塑料虽然只有六种，但是它们的产量占塑料总产量的75%以上，构成了塑料工业的主体。

2）工程塑料　指能承受一定的外力，有良好的力学性能和尺寸稳定性，在高、低温下能保持其优良性能，可用作工程结构制件的塑料。这类塑料机械强度高或具备耐高温、耐腐蚀、耐辐射等特殊性能，因而可替代金属作某些机械构件或作其他特殊用途。常用的工程塑料有聚碳酸酯、尼龙、聚甲醛、聚砜、ABS、聚苯醚、聚苯硫醚、氯化聚醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、超高分子量聚乙烯、环氧树脂、酚醛-环氧树脂和聚氨酯等。

3）特种工程塑料　指具有特种功能（如耐热、自润滑），应用于特殊场合的塑料。按聚合物交联与否，可分为交联型和非交联型特种工程塑料。常用的交联型特种工程塑料品种有聚氨基双马来酰胺、聚三嗪、交联聚酰亚胺、耐热环氧树脂等；常用的非交联型特种工程塑料品种有氟塑料、有机硅、聚苯硫醚、聚苯酯、聚醚醚酮和聚苯并咪唑等。

（3）按塑料成形方法分

1）模压塑料　指供模压成形用的树脂混合料。如酚醛模压塑料、聚酰亚胺模压塑料、聚苯并咪唑模压塑料。

2）层压塑料　指浸有树脂的纤维织物片材经叠合、模压成形制成的塑料。

3）注射、挤出和吹塑塑料　指供注射、挤出和吹塑用的树脂混合料。可以是单一树脂组分为基体的树脂混合料，也可以是多种树脂组分为基体的树脂混合料（如塑料合金、共混物和复合材料）。如注射级、挤出级的各种专用牌号的改性塑料。

4）浇铸塑料　指能在无压或低压力的情况下，注入模具中硬化成一定形状制品的液态树脂混合物以及粉状的树脂混合料。如浇铸PVC糊、MC尼龙、浇铸环氧混合液。

5）反应注射模塑料　指将各种液态组分，经加压进入混合头混合后，再注入模腔内，使其反应固化制得成品所用的液态混合料。如聚氨酯反应液。

6）烧结塑料　指供烧结成形用的树脂混合料。如氟塑料烧结粉料、超高分子量聚乙烯烧结粉料。

（4）按塑料产品特性分

1）增强塑料　指将合成树脂与各种增强材料（如玻璃纤维、碳纤维及其织物）和助剂经成形加工制得的，某些力学性能比原树脂有较大提高的复合材料。如玻璃纤维增强尼龙、玻纤增强聚丙烯、玻纤增强环氧塑料。

2）泡沫塑料　指以树脂为基材制成的内部含有无数微小气孔的塑料。几乎所有塑料都能通过适当发泡方法制成泡沫塑料。

2 塑料特性及应用

2.1 特性

1）质轻、比强度高。塑料质轻，一般塑料的密度范围为0.9~2.3 g/cm^3，是钢铁的1/8~1/4、铝的1/2左右，而各种泡沫塑料的密度更低，约为0.01~0.5 g/cm^3。按单位质量计算的强度称为比强度，有些增强塑料的比强度接近甚至超过钢材。例如合金钢材，其单位质量的拉伸强度为160 MPa，而用玻璃纤维增强的塑料可达到170~400 MPa。

2）优异的电绝缘性能。几乎所有的塑料都具有优异的电绝缘性能，如极小的介电损耗和优良的耐电弧特性，这些性能可与陶瓷媲美。

3）优良的化学稳定性能。一般塑料对酸碱等化学药品均有良好的耐腐蚀能力，特别是聚四氟乙烯的耐化学腐蚀性能比黄金还要好，甚至能耐“王水”等强腐蚀性电解质的腐蚀，被称为“塑料王”。

4）减摩、耐磨性能好。大多数塑料具有优良的减摩、耐磨和自润滑特性。许多工程塑料制造的耐摩擦零件就是利用塑料的这些特性，在耐磨塑料中加入某些固体润滑剂和填料，可降低其摩擦系数，进一步提高其耐磨性能。

5）透光及防护性能。多数塑料都可以作为透明或半透明制品，其中聚苯乙烯、聚丙烯酸酯类塑料和聚碳酸酯像玻璃一样透明。有机玻璃化学名称为聚甲基丙烯酸甲酯，可用作航空玻璃材料。聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等塑料薄膜具有良好的透光和保暖性能，大量用作农用薄膜。

6）减振和消音性能优良。某些塑料柔韧而富于弹性，当它受到外界频繁的机械冲击和振动时，内部产生黏性内耗，将机械能转变成热能，因此，工程上用作减振消音材料。例如，用工程塑料制作的轴承和齿轮可减小噪声，各种泡沫塑料更是广泛使用的优良减振消音材料。

7）成形加工容易。塑料品种繁多，不同的塑料原料可采用不同的成形加工方法制得塑料制品。同一种原料可以用不同的成形加工方法制成适用于不同场合的产品，这些产品可以刚似金属，柔如绸缎，也可以形如船舶、细微针尖。

然而，塑料也有不足之处。例如，耐热性比金属材料差，一般塑料仅能在100℃以下温度使用，少数可在200℃左右使用；塑料的热膨胀系数比金属大3~10倍，尺寸易受温度而变化。在外加载荷作用下，塑料会缓慢地产生塑性流动或变形，即蠕变现象。此外，塑料易受大气和阳光中的氧气、水分、紫外光、臭氧等因素作用发生老化，使性能劣化。当然，随着合成技术、塑料改性技术和加工技术的发展，各种高性能/价格比的塑料、性能优异的工程塑料和特种工程塑料以及塑料复合材料将不断涌现，使塑料制品性能满足各种使用环境要求。因此塑料制品作为金属、木材和陶瓷替代品，渗透到人类生活、生产、工作的各个领域，已成为必然的趋势。

2.2 应用

1）日常生活 现在，人们在日常生活中所用的物品大多数是塑料制品，如雨具、鞋类、餐具、家具、洗漱用具、手提包、儿童玩具、饮水器具、吸尘器、电风扇、洗衣机、电冰箱和各类食品包装等。某些文化用品、体育器具和办公用品也采用塑料制作。

2）农业和渔业 塑料薄膜、片和管材在农业生产中如育苗、作物护理及收割、蓄排水及储存等方面的作用非常明显。例如以塑料薄膜育稻秧时水稻亩产可提高 50～100 kg。以塑料薄膜用于护苗，可防止杂草生长和土壤水分蒸发，预防霜害。塑料管材和管件则是灌溉水道和人工降雨设备的重要组成部分。某些塑料还可用作土壤改良剂。塑料渔网和浮标质轻，强度高，寿命长，透明性和弹性好，光滑，易脱水，因而捕鱼效率较高。

3）包装及隔绝材料 塑料在制造包装容器、储存容器、包装箱、包装袋、隔热和减振垫、货物护层和托盘、捆扎绳带及其他包卷用材料方面应用十分普遍。80%的聚乙烯和聚丙烯薄膜应用于包装，重型包装袋大量被塑料编织袋所取代。

4）机械及交通运输 在机器制造、造船、汽车和飞机工业部门，塑料可制成各种齿轮、轴承、轴瓦、连杆、锭子、梭子、叶轮、货物架、座椅、手柄、轮毂、灯罩、刹车器、导线管道、游艇船体、隔板、地板以及各种装饰件和结构件。

5）建筑材料 塑料广泛应用于建筑材料工业，以塑代木制成结构材料，如门、窗、屋架、隔板、跌脚板、地板，以塑代钢制成上下水管、排污水管、供热水管、穿线管，以塑代水泥和玻璃制成防水材料、壁纸、扣板、台面、灯罩、橱窗及各种内装饰品。

6）电气和仪器仪表工业 电线电缆的护套，仪表、电视机、收录机、传真机、手机和电话机等仪器设备外壳，电器接插件、机座、盒盖、开关、绝缘垫圈等零部件。各种通讯设备和各种仪器仪表所用的塑料数量已与日俱增。

7）化学工业 用塑料代替钢材可以制造化工管道、阀门、储槽、储罐、垫片、轴承、密封件、叶轮、叶片、泵壳以及防腐蚀表面涂层。

8）航空和国防尖端工业 塑料可以制成手枪柄、枪托、地雷壳、炮弹壳，用纤维增强塑料代替轻质金属合金，减轻飞机质量 15%～30%。耐瞬时几千度高温、耐辐射的塑料是火箭、导弹、人造卫星、宇宙飞行、原子能等工业中必需的材料。人造卫星和宇宙飞船中材料总体积的一半是塑料。

3 塑料成形加工方法

塑料成形加工是将塑料原料转化成具有使用价值的商品的工程技术。它是通过成形设备完成塑料原料塑化、变形、定型以及分子链结构、凝聚态结构等物理和化学变化，最终成为高分子材料制品的过程。因此，塑料成形加工方法、成形设备、成形工艺、原料特性均是决定塑料制品性能或质量的基本因素。一种塑料制品可能采用多种成形加工方法，在不同类型的成形设备上，用不同的工艺进行加工，优化生产工艺流程十分必要。

塑料成形加工很多，详见表 2.1-1。

表 2.1-1 塑料成形加工方法

成形方法		成形特点	使用范围
压制成形	压缩模塑	物料在成形过程中需加热加压，固化定型	较适宜热固性塑料成形
	层压	浸胶片热压	较适宜热固性塑料成形
	冷压模塑	常温下压制型坯之后熔融塑化定型	适宜高粘度高熔点塑料成形
	传递模塑	物料在加热室熔化，经流道注入型腔定型	成形带嵌件的精密热固性塑料制品
	低压成形	成形压力低于 1.4 MPa，包括袋压法、接触法、喷射法、真空法	适用于纤维、纤维毡、纤维织物增强塑料成形
挤出成形		分熔融法和溶液法，物料在成形中需加热加压、流动变形、固化定型	适宜热塑性塑料的连续型材成形如膜、片、板、管、棒、丝、条、网、异型材及其复合制品
拉挤成形		连续纤维束经浸胶液定型、树脂固化成形为单向拉伸制品	适用于连续纤维增强热固性塑料
注射成形	排气式注射成形	物料中的水分、挥发物及空气在塑化过程中可通过真空口排除	适用于吸湿塑料的注射成形
	流动式注射成形	熔化塑料不停留在料筒中，而是不断被挤入模具型腔，当型腔充满后，螺杆停止运动，熔体在较高压力下冷却定型	适用于大型塑料制件的注塑成形
	共注塑注射成形	在多个注射单元的注射机，用不同品种或不同色泽的塑料，同时或先后注入一个模具型腔中成形	适用于多色或多种塑料的复合制品的注塑成形
	无流道注射成形	塑料在流道中始终保持流动状态，脱模时，制品上无流道残留物	无流道赘物的全自动化生产
	反应注塑成形	原料液在混合头中混合，并高速注入模具型腔，反应固化定型	适用于热固性塑料和弹性体的注塑成形

续表 2.1-1

成形方法		成形特点	使用范围
注射成形	热固性塑料注塑成形	塑料在料筒中塑化成黏流态，经流道注入塑模型腔，交联反应固化定型	较适用于酚醛类热固性塑料
	气体辅助注射成形	当熔体注入模具型腔后，再注入高压氮气使熔体充实到型腔的壁面并冷却定型	用于成形中空的注塑制件
	结构泡沫注塑成形	含发泡剂的塑料在料筒中经塑化后发泡，形成微孔泡沫物	用于成形芯层发泡的注塑制件
	低压注塑成形	注射压力、模腔压力、锁模力很小	成形精密度要求很高的热塑性塑料注塑制件
	动态保压注塑成形	当熔体注入模具型腔后通过加振装置，使熔体边冷却边产生振动	适用于无缺陷、需大分子定向排列的厚制品或厚薄差异大的制品成形
吹塑成形	注塑吹塑成形	注塑成形有底型坯，制品无飞边	较适用于小型容器的高速自动化生产
	挤出吹塑成形	挤出成形管坯，制品飞边多	较适用于大中型容器的生产
	注塑拉伸吹塑成形	注塑成形有底型坯，在吹胀前或吹胀过程中，对型坯进行纵向拉伸	高强度、透明性要求高的小型薄壁容器
	挤出拉伸吹塑成形	挤出成形管坯，在吹胀前或吹胀过程中，对型坯进行纵向拉伸	高强度大中型容器
	吹塑薄膜	塑料经挤出成熔融管坯后，被压缩空气吹胀并冷却定型成管膜	热塑性塑料薄膜
浇铸成形	静态浇铸	原料为液态单体、预聚体浆状物、聚合物溶液或塑料熔体在模腔中固化定型	较适用于黏度较低、固化过程较短的热塑性塑料或热固性塑料的带嵌件的大型制件
	嵌铸（封入成形）	将各种非塑料物件包封在塑料之中	用于氨基塑料、不饱和聚酯、有机玻璃、环氧树脂等塑料制作工艺品和标本
	离心浇铸	利用离心力使塑料熔体或聚合物分散体形成管状或空心筒状并定型	适用于熔体黏度小、热稳定性好的热塑性塑料筒体成形如 PE 大型管道
	搪塑与蘸浸	将塑料糊黏附在成形模具壁面上，然后烘熔塑料冷却定型	适用于聚氯乙烯糊生产软质中空制品如手套、玩具、软管
	旋转铸塑	将液态的热塑性塑料定量的注入旋转模具中，借助与重力，使液体黏附在模壁上冷却定型	适用于生产筒体或空心密闭体
	滚塑（旋转成形）	将烧结性干粉热塑性塑料定量的注入旋转模具中，借助与重力，使液体黏附在模壁上冷却定型	生产聚乙烯、改性聚苯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、纤维素塑料筒体或空心密闭体
	流延铸塑	将液态树脂或聚合物分散体流布在运行的载体上，然后使其固化定型	生产聚丙烯、聚乙烯醇、聚碳酸酯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、纤维素等塑料薄膜
压延成形		将已塑化好的热塑性塑料通过多个辊筒的辊缝进行成形	热塑性塑料的薄膜及片材
涂层成形	压延法	使熔融塑料和纸或布等基材通过压延辊缝进行贴合	生产人造革、壁纸、地板等制品
	层合法	涂有黏合剂的塑料薄膜与塑料或非塑料基材通过一个或两个加热辊隙进行贴合	生产复合薄膜、人造革、复合纸等制品
	涂覆	在非塑料零部件或连续基材上覆盖一层热塑性塑料，具体方法有热熔覆、流化喷涂、火焰喷涂、静电喷涂、等离子喷涂	对金属另部件进行防腐、绝缘和装饰，或生产人造革、漆布等

续表 2.1-1

成形方法		成形特点	使用范围
发泡成形	化学发泡	利用化学发泡剂分解或塑料各组分之间化学反应产生气体在塑料流体中产生泡沫体并固化定型	适用于各种热塑性和热固性塑料泡沫制品的成形
	物理发泡	利用低沸点液体、超临界流体和空心微球的物理特性在塑料熔体中产生泡孔，并固化定型	较适用于挤出、注塑、压制成形热塑性塑料泡沫制品和压制成形热固性塑料泡沫制品
	机械发泡	将空气强制性地混入塑料分散体中，形成泡沫物，并通过物理或化学反应固化成形泡沫体	较适用于氨基泡沫塑料或软质聚氯乙烯泡沫制品
接触（手糊、裱糊、涂覆）成形		将树脂胶液涂敷在经处理的紧贴模具表面的附胶片材上，加热反应固化定型	适用于环氧和不饱和聚酯等玻璃钢盒、壳、罩制品成形
纤维缠绕成形		在一定张力和线型控制下，涂有树脂胶液的增强连续丝缠绕在模具上，经反应固化定型	适用于酚醛树脂、环氧和不饱和聚酯等玻璃钢圆柱形和球形等回转体成形
二次成形	热成形	以塑料片材为原料，通过加热加压，使片材软化并贴紧模具表面，冷却定型	适用于热塑性塑料的薄壁、大型制品
	双轴拉伸	在聚合物玻璃化温度和熔点之间，通过双向拉伸冷却定型，使热塑性塑料制品中的分子重新定向	适用于对强度、模量、透明和光泽性要求高的薄膜、单丝及热收缩性制品的加工
	固相成形	在低于塑料熔点（或软化点）温度以下，用外力和模具使塑料型材或坯料成形	适用于热塑性塑料
二次加工	机械加工	对塑料成品或半成品进行锯、剪、冲、车、刨、刮、铣、钻、磨、抛光、螺纹加工、喷砂等	适用于难一次性成形或成形效率较低的制品加工
	激光加工	使用激光能量局部熔化塑料，进行裁切、穿孔、刻花等	适用于难一次性成形出精细结构制品的加工
	连接	将塑料零部件用焊接、粘接、机械等方法连接成整体	适用于难直接成形为整体的塑料制件的组装
	表面装饰	对塑料制件表面进行涂饰、印刷、镀膜、喷镀和电镀等	塑料制品的美化、功能化

编写：吴智华（四川大学）

第2章 通用塑料

1 聚乙烯

1.1 结构与性能

1.1.1 聚乙烯的结构

各种聚乙烯（PE）的结构通式均可表示成$\left[CH_2-CH_2 \right]_n$，其组成仅为碳、氢两种原子，在高分子碳、氢化合物中结构最简单、链节最小。本质上是高相对分子质量的石蜡，即脂肪烃长链聚合物。由于单体分子乙烯完全对称，因而PE结构单元在分子链的键接方式基本只有一种。C－C单键为σ键，其电子云分布具有轴对称性，是碳链高分子中极性最小的化合物，分子内原子间相互作用很小，内旋转受阻程度很低，内旋转位垒不大，可能有的构象数目较多。

PE大分子间相互作用的范德瓦耳斯力和氢键力也最小，内聚能为260 J/cm^3，分子链柔软，易变形，其他低于293 J/cm^{3}的大分子通常都作为橡胶用，只有PE属例外，属于典型的柔性大分子链。

PE的化学组成以及线性低密度聚乙烯（LLDPE）随聚合条件不同，有高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）之分，主链上有数目不同，长短不等的支链侧基，甚至也有少量不同类型的双键，在LDPE中尚有一定量的羰基和醚基。不同品种PE上支链数目的大小依次为LDPE＞LLDPE＞HDPE，支链越多其耐光降解和氧化能力越差。HDPE中仅有少数短支链，系线型大分子，大分子链之间没有键连接，因此软而富有弹性；LDPE则为有长，短支链的线型大分子，支链使大分子链间距离增大，大分子堆砌松散，密度低结晶度也低，更柔软，因而LDPE的硬度、强度和耐热性等都较低。

聚乙烯分子的构型（大分子中由化学键所固定的原子或基团在空间的几何排列）在自由状态时是无规线团，外力拉伸后呈锯齿形，C－C单键的键长为0.154 nm，键角为109.3°，齿距为0.253 nm。

不同类型聚乙烯的结晶度不同，LDPE为65%左右，HDPE为80%～90%左右，LLDPE为65%～75%左右。随结晶度的提高，PE制品的密度、刚性、硬度和强度等性能提高，但其冲击性能下降。聚乙烯品种之间不仅结晶度有差别，结晶形态与晶体参数也不尽相同。它们的晶胞参数见表2.2-1。

表2.2-1 PE的结晶参数

结晶系	晶胞参数						每个晶胞上的单体数	计算密度/g·cm^{-3}
	a	B	c	α	β	γ		
	nm			(°)				
斜方晶系	0.74	0.49	0.25	—	—	—	212	1.00
假单斜晶系	0.40	0.48	0.25	—	—	105	1	0.96
单斜晶系	0.81	0.25	0.48	—	108	—	2	0.99
三斜晶系	0.43	0.48	0.25	90	110	108	1	1.00

聚乙烯的结晶形态包括球晶和单晶等。前者为聚乙烯熔化后得到的，即由晶核向各个方向发散生长而得的结晶集合体；后者为聚乙烯稀溶液冷却得到的。表2.2-2为不同方法获得的PE结晶度。

PE的密度与结晶度x_c密切相关，两者的关系为：

$$x_c=\frac{d_1\ (d_1-d_2)}{d\ (d_1-d_2)}\times 100\%$$

式中，d为样品测量密度；d_1和d_2分别为完全晶体与完全非晶体的密度。通常未支化PE的晶相密度在25℃时是1.014 g/cm^3，非晶相密度为0.84 g/cm^3。

该式的前提是部分结晶的聚合物（即待测样品）中的晶相和非晶相密度，分别与完全晶体和完全非晶体的密度相等。事实上，任何PE不可能有100%的结晶度，也不可能是完全非晶体。

表2.2-2 PE的结晶度

PE种类	结晶度/%		微晶大小/nm
	X射线衍射法	核磁共振法	
LDPE	64	65	190
HDPE	87～93	84～93	360～390

PE的相对分子质量常用其平均聚合度（$\bar{n}$）、重均相对分子质量（$\bar{M}_w$）或数均相对分子质量（$\bar{M}_n$）来说明，相对分子质量分布用其分布曲线及分布宽度指数（$D=\bar{M}_w/\bar{M}_n$）来表示。PE的相对分子质量及其分布和PE支化度、不饱和度一样，对性能影响很大。由于聚合方法与操作条件不同，相对分子质量可以在很宽的范围内变化，如从临界相对分子质量一万开始，直到几万、几十万、甚至几百万。相对分子质量分布也随聚合条件的不同而变化，特别是以载体齐格勒催化剂的低压PE，相对分子质量分布可以由相当窄变到相当宽。普通PE的分子量的相对分子质量为4万～12万，UHMWPE的相对分子质量为100万～400万。分子量越高，树脂的力学性能如抗拉强度、低温脆化性能、耐环境应力开裂性能等都好，但加工性能变差。

PE分子的大小除可用上述参数表示外，还可用熔体流动速率（MFR）来间接说明相对分子质量的大小。MFR越小，相对分子质量越高；反之，相对分子质量越低。常用的LDPE为20～50 g/10 min，HDPE为4～15 g/10 min，LLDPE为3～10 g/10 min。

对LDPE而言，其MFR与数均相对分子质量$\bar{M}_n$还有如下近似关系：

$$(\bar{M}_n)^{1/2}=1.88-30\lg\ (\text{MFR})$$

相对分子质量大小及其分布对塑料的使用性能和加工性能有着重要的作用，上述关系式正好说明高聚物分子的大小对加工性能的影响，因为MFR的高低是表征熔体黏度大小的物理量，是加工流动性的量度，而且MFR与熔体表观黏度（η）之间也有如下近似关系：

$$\eta=\frac{7.5\times 10^4}{\text{MFR}}$$

根据以上两式可计算聚合物的η、$\bar{M}_n$，表2.2-3即为LDPE的η、$\bar{M}_n$计算值、实测值与MFR的关系。

表2.2-3 LDPE的$\bar{M}_n$与MFR、η的关系

MFR/g·(10 min)$^{-1}$		170	70	21	6.4	1.8	0.25	0.005
η（190℃）/Pa·s		450	1 100	3 600	1.2万	4.2万	30万	1 500万
$\bar{M}_n$	计算值	1.5万	1.8万	2.2万	2.7万	3.2万	4.2万	6.6万
	实测值	1.9万	2.1万	2.4万	2.8万	3.2万	4.8万	5.3万

注：实测值是以渗透压法，于85℃用二甲苯为溶剂测得。

HDPE由于MFR较低，多用比浓黏度（相对分子质量的一种相对量度）表示。工业上将PE溶于四氢化萘或十氢化萘之中，其在溶液中的质量分数：C为0.5%，高、低密度PE分别在120℃和75℃的条件下测其溶液的黏度 η，按下式计算出比浓黏度 $[\eta']$

$$[\eta'] = \frac{\eta - \eta_0}{C\eta_0}$$

式中，η_0 为溶剂黏度，Pa·s。

MFR不能反映相对分子质量的分布，实际上相对分子质量分布对其流动性影响很大，随着相对分子质量分布的加宽，熔体流动性增大，其中的低相对分子质量部分相当于高相对分子质量PE的增塑剂。平均相对分子质量相同的PE，分布幅度大的流动性更好。此外，PE的密度对其熔体的黏度影响也很大，密度小，黏度也小。所以，熔体流动速率MFR不宜用来评价密度不同的PE相对分子质量。总之，相对分子质量小，分布宽的LDPE有利于它的加工流动性，但对大多数应用性能，尤其是力学性能是不利的，所以PE的相对分子质量及其分布和PE的其他结构参数一样，都是影响PE最终性能的重要因素。

1.1.2　聚乙烯的性能

1）物理性能　各种密度的PE物理性能见表2.2-4。

表2.2-4　不同密度PE的物理性能

项目	密度/g·cm⁻³		
	0.910～0.925	0.926～0.940	0.941～0.965
平均相对分子质量/×10⁴	2.5～15	～20	7～30
CH_3 基数每1 000个碳原子	20	7	<2
结晶度/%	65～75	75～85	85～95
熔融温度/℃	108～126	126～135	125～136
MFR/g·(10 min)⁻¹	0.2～30	0.1～0.4	0.1～4.0
折射率 η_D^{25}	1.51	1.52	1.54
透明度	半透明	—	不透明
最高使用温度/℃	80～95	90～105	110～130
抗环境应力开裂性ESCR	好	高	低～好

PE对水蒸气透过率低，但对有机化合物蒸气透过率高。吸水性很小，约0.03%。

2）力学性能　PE的力学性能除了韧性和抗冲强度较好外，诸如硬度、弹性模量和强度较常用塑料都低，这是PE柔性链的本质所决定的。PE的力学性能还与PE的相对分子质量及其分布、结晶度和密度等有关。

密度对强度的影响是很明显的，LDPE主链上存在着多而密的长、短支链，改变了PE链的对称性和规整有序曲排列，因而降低了PE的结晶度，减弱了分子链的密集程度，影响了PE的宏观力学性能，但抗冲强度和断裂伸长率较高。

3）热性能　PE着火温度为350℃左右，PE尘埃的着火温度为450℃。PE的耐低温性（常指低温脆折点）很好，且随相对分子质量的增加而变好，相对分子质量分布越窄耐低温越好。

4）化学性能　PE是非极性的饱和脂肪烃长链聚合物，对水与各种化学试剂呈现惰性，常温下除极少数溶剂外，几乎不溶解于一般有机溶剂。但脂肪烃、芳香烃、卤代烃与PE长时间接触时，能使其溶胀。当温度超过60℃时，有可能被苯、甲苯、醋酸戊酯、松节油、石油醚、矿物油和石蜡等逐渐溶解。PE可溶解于四氢化萘和十氢化萘之中。其溶解度与结晶度、相对分子质量有关，随着结晶度与相对分子质量的增加而降低。

常温下PE能耐稀硫酸、硝酸及浓度较大的盐酸、磷酸、氢氟酸、甲酸、乙酸、氨和胺及各种碱、盐溶液，但不耐强氧化性酸如浓硫酸、硝酸、铬酸和硫酸的混合液等。当温度高时，约90～100℃的硫酸、硝酸能迅速毁坏PE。

不同密度的PE耐氧化性的能力也不同，LDPE结构中支链多而长，叔碳原子密度大，耐氧化性比HDPE差。此外，气态氯与氟对PE的作用，随温度升高而加剧。

PE化学结构上的惰性与表面的非极性，决定了它与其他聚合物相容性较差，也难以粘接和印刷。只有经过强氧化剂、火焰和放电处理后，才有可能提高其粘接性和可印刷性。

5）电性能　PE大分子链是由许多原子以共价键连接而成，价电子处于较稳定的低能态，结构本身不易产生导电离子，加之PE大分子对称、非极性等结构特征，决定了它的疏水性，从而增进了电绝缘性能。PE塑料必加的助剂种类与用量也很少，因此电绝缘性与常用塑料相比也属优异。

PE的电绝缘性能与密度关系不大，其相对介电常数和介电强度与相对分子质量、环境温度、湿度、氧化程度等因素有关。常温下在（1～50）×10⁹ Hz范围内，PE的相对介电常数和介质损耗因素与频率无关，因此特别适宜作高压电绝缘材料。

6）耐环境应力开裂性能　PE耐环境应力开裂性能与其密度有较大的关系，其中HDPE是环境应力开裂极为敏感的塑料品种。在较低应力作用下，常态时并不发生开裂，但在环境试剂和应力同时作用的条件下容易产生脆性开裂。

PE的ESCR测试按国家标准GB 1842－80进行。其方法是相同类多个试样浸泡在一定温度的环境试剂中，当破损机率达50%的时间 F_{50}（h）、即为该试样在此介质中的ESCR，其结果处理按对数概率坐标作图法进行。

7）卫生性　PE对人体无毒害，可在食品工业中，用于直接接触食品的包装材料。但是，应注意到所用添加剂（助剂）的毒性问题。

1.2　分类及特性

聚乙烯按照密度来分有两种：密度为0.94～0.97 g/cm³的称为高密度聚乙烯，密度为0.91～0.935 g/cm³的称为低密度聚乙烯。按照传统的生产方法来分有三种，即低压法聚乙烯、中压法聚乙烯和高压法聚乙烯。

高密度聚乙烯（HDPE）是乙烯在常压或几十个大气压及一定温度条件下，在催化剂作用下聚合而成，所以也叫低压聚乙烯，但近来也可以在高压（1 000～2 000大气压）下生产。由于这种聚乙烯的密度一般在0.94～0.97 g/cm³之间，所以称为高密度聚乙烯较为适宜。

采用齐格勒法、菲利浦法和标准油法生产的HDPE密度约为0.94～0.97 g/cm³，结晶度高，强度大，主要做注射成形和挤出成形品，为第一代HDPE。这三种方法的缺点是催化剂效率低、聚乙烯产品中残留的催化剂严重地影响产品性能。

LDPE的主要性能，如抗撕裂强度、硬度、韧性、耐老化稳定性等等均与MFR有关系。短支链和长支链是LDPE主要特点之一。这是LDPE区别于HDPE的主要特性之一。支链度增大，结晶度、密度降低。结晶度和密度成直线关系。LDPE密度对制品性能影响较大。密度增大，抗撕裂强度、硬度增大，维卡耐热性提高；而抗冲强度降低，浊度下降。LDPE的分子量分布与加工性能有着密切关系。分子量分布

越宽，高剪切下越容易流动，成形加工时，挤出机的模头压力低，成形物的外观好，薄膜光学性能提高。分子量分布对产品的物理力学性能也有影响，一般分子量分布宽，则抗冲强度和耐应力开裂性降低。LDPE的化学结构与石蜡烃相似，不含极性基团，所以具有良好的化学稳定性，耐酸、碱和盐类水溶液的腐蚀作用；它的电性能极为良好，具有导电率低、介电常数低、功率因数低、介电强度高等特性。但LDPE耐热性能差，也不耐氧化老化和光老化。

不同的聚合方法所得聚乙烯的相对分子质量范围，见表2.2-5。

表 2.2-5 聚乙烯不同聚合方法的相对分子质量范围

聚合方法	相对分子质量范围
高压法	15 000 ~ 40 000
中压法	45 000 ~ 50 000
低压法	70 000 ~ 350 000

1.3 改性及应用

1）超高分子量聚乙烯　超高分子量聚乙烯是相对分子质量高达50万～500万的高密度聚乙烯。其突出的优点是具有卓越的抗冲击性、耐磨性、抗应力裂变性和耐寒性。此外它还具有极低的吸水性、良好的化学稳定性、较高的耐热性以及无声运转、无油润滑等性能。例如我国生产的一种相对分子质量为70万～120万的超高分子量聚乙烯，其相对密度为0.955～0.968，结晶熔点为192～212℃，简支梁抗冲强度试验时，带缺口试样亦未冲断。干摩擦（对磨件为45号钢，表面硬度HRc 50～55）时的摩擦系数为0.14～0.15，磨耗为4.4～5.2 mm。在抗冲击和耐磨性方面，优于很多其他工程塑料。

超高分子量聚乙烯主要用来制造特种薄膜、大型容器、大型导管、板材以及各种要求耐冲击、耐摩擦的机械零部件，如轴承、齿轮、导承、链轮、套壳、垫圈，纺织工业中的投梭器、升降梭箱和肚挡皮带，造纸工业中的刮刀和成形板，采矿工业中的降落衬边和导链轨等。它尤其适用于低温装置，是一种很有发展前途的工程塑料。

超高分子量聚乙烯可用典型的齐格勒法生产。出于超高分子量聚乙烯的熔融黏度很高，流动性极低，原来只能采用冷压烧结法或热压法成形，目前已能改用挤塑法加工。当制造结构复杂的制品时，可先成形为简单制件，然后用一般机械加工方法进行再加工。也可采用丁腈橡胶、氯丁橡胶或环氧树脂进行黏合。

2）高假密度粉状聚乙烯　美国道（Dow）化学公司研制成功了一种高假密度粉状聚乙烯，称为“HB”树脂。其表现密度高达0.528 g/cm³，粒径200～500 μm，无需制粒，直接供挤塑、滚塑、涂覆加工用。由于去除了造粒、混合工序，可使生产成本大幅度降低（包括加添加剂的造粒加工费用一般占生产成本的40%），这一发展具有重要意义。

3）耐热聚乙烯　通用聚乙烯的耐热性低于100℃，在工程塑料方面的应用颇受限制。罗马尼亚用戊基钠作催化剂制得了一种能耐200℃高温的高密度聚乙烯，其性能接近于聚四氟乙烯，可作工程塑料，用于制造机械零部件。

4）交联聚乙烯　一般的聚乙烯的分子结构为线型，若将其交联为体型结构，则其耐热性、刚性及抗冲击性、耐应力裂变性、耐溶剂性、耐老化等性能均有所提高。交联方法有化学法和辐射法两种。化学法（用有机过氧化合物作交联剂）交联聚乙烯的抗冲强度比未交联的提高50倍，加工流动性好，适用于滚塑成形，加工大型容器如汽油槽、汽车零件、农业堆肥槽、化学工业污水槽或排管等。辐射法交联产品的绝缘性能特别好，可用于制造耐125℃高温的器具和电动机的软芯电线绝缘层。

5）玻璃纤维增强高密度聚乙烯　美国杜邦（Du Pont）公司研制成功了一种与玻璃纤维有良好黏合性的高密度聚乙烯（牌号为Alathon G 0530）。此聚乙烯与玻璃纤维结合后，强度高，耐热性好，是一种工程塑料。可用压缩、注塑、挤塑、吹塑等多种方法加工，用于制造农业和渔业用支柱及一般支柱、大型管、汽车零件、机械零件（计算机、放映机罩）以及家庭用电器零件等。

6）合成纸浆　日本三井石油化学公司与德国赫希斯脱公司等合作研制成功了一种聚乙烯合成纸浆。它是以乙烯为基础，以齐格勒型催化剂聚合制成能在水中呈悬浮状的纤维物质。这种合成纸浆具有天然纸浆的功能，可用普通的抄纸机制成合成纸，生产时热能、用水量均较一般纸浆少，因此公害小。用它制成的合成纸相对密度小，印刷性能好，可再生。

7）聚乙烯蜡　相对分子质量为1 000～10 000的低分子量聚乙烯称为聚乙烯蜡。近年日本三井石油化学公司用齐格勒型催化剂制得了高、中、低密度聚乙烯蜡。其特点是具有良好的化学稳定性和热稳定性、软化点高达114～132℃、黏度低、与其他蜡、树脂相容性好、电性能优良、色泽洁白、无臭无害。高密度级品种作染料分散剂、橡胶和塑料掺合剂、涂料、印刷及纸张加工用助剂；低密度级品种主要用于改进塑料加工性能的添加剂。

8）氯化聚乙烯　氯化聚乙烯是以氯取代聚乙烯中的部分氢原子而得到的无规氯化物，其结构相当于乙烯、氯乙烯、二氯乙烯的三元共聚物。聚乙烯分子中引入氯原子后，结晶度降低，软化温度降低而柔韧性则增加。根据原料聚乙烯的分子量及其分布、结构上的支化度、氯化度和残存结晶度的不同，可得到从橡胶状到硬质塑料状的氯化聚乙烯。非结晶性或微结晶性者为橡胶状物。若结晶性增加，则成为无定形树脂，其刚性增加，脆化温度和软化点升高。除了用作涂料、胶黏剂的高氯化物采用溶剂法外（以氯苯、四氯化碳等为溶剂），在工业上主要采用水相悬浮法。按反应温度分为嵌段氯化（低温）和无规氯化（熔点以上温度）。用无规氯化法主要制得非结晶至微结晶的橡胶状物。氯化聚乙烯具有如下特性：耐低温性好、流动性好、单独使用或与他种树脂及橡胶配合时的加工性能好、耐化学腐蚀仅次于含氟橡胶、耐燃性好（含氯量高于25%即不易燃烧）、耐候性、耐臭氧性好及耐冲击性好。

非结晶性的氯化聚乙烯，可单独硫化为橡胶制品，性能和氯磺化聚乙烯大致相似，也可以与别的橡胶配合使用。加有填料、增塑剂、稳定剂（防止受热分解出氯化氢发生解聚反应）的氯化聚乙烯可用作塑料。与聚氯乙烯混炼，可制得改性聚氯乙烯塑料，提高其抗冲击性能、耐低温性能与加工性能。此外也用作永久性增塑剂、涂料和胶黏剂。与氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯相比，氯化聚乙烯价格低廉。

9）氯磺化聚乙烯　当聚乙烯与含有二氧化硫的氯气作用时，分子中的部分氢原子被氯和少量的磺酰氯（$—SO_2Cl$）基团取代，所得产物称为氯磺化聚乙烯。它是橡胶状物，因不含双键，故耐臭氧、耐老化、耐化学腐蚀，并有良好的耐油性和耐热性（可在120℃以下长期使用）、较好的拉伸强度、模量及硬度较高，耐磨性亦好，甚至不用增塑剂在－50℃的低温下亦不发脆，并耐电晕放电。

10）乙烯与其他单体的共聚物　为了获得具有综合性能的乙烯聚合物，可使乙烯与其他单体进行共聚。重要的乙烯共聚物有：乙烯－丙烯共聚物、乙烯－丁烯－己烯共聚物、

乙烯－己烯共聚物、乙烯－四氟乙烯共聚物、乙烯－三氟氯乙烯共聚物等。

1.4 成形加工

1.4.1 PE加工工艺特性

聚乙烯吸湿性小，加工前其粒料一般不需干燥。一般的聚乙烯的流动性好，成形时易充满模腔，特别适宜成形形状复杂的薄壁制品。聚乙烯在低温、高剪切速率下加工（如吹瓶）时，会出现弹性湍流现象（即出现熔体破裂、皱纹、竹节等）和鲨鱼皮现象，均会导致制品表面毛糙或开裂，生产中应力求避免。

PE熔体是典型的非牛顿流体，其表观黏度随剪切速率的增大而降低。不同密度的PE，其表观黏度对剪切速率的敏感程度不同，加工性不同，比较结果如表2.2-6所示。成形时应根据不同的PE选择合适的加工工艺。

表2.2-6　LDPE、LLDPE和HDPE在各种成形方法中的加工性能

项目	LDPE	LLDPE	HDPE
薄膜	最容易	一般	最难
注射成形	软质	有刚性，翘曲少	刚性好
管材	软质	耐圆周应力好	刚性好
电线电缆	挤出速度快	耐热、环境应力开裂好	耐热性好，可交联
吹塑成形	形坯强度好	型坯强度差	刚性好
旋转成形	流动性好	流动性最高	难以流动
粉体涂覆	低温软化	需较高温度	适宜条件窄
挤出被覆	缩颈现象小	缩颈现象最大	适宜条件窄
交联发泡	性能易控制	难以控制	性能易控制

聚乙烯是结晶性较高的聚合物（结晶度60%～90%）。因此，熔体冷却后收缩率大，它随密度不同而异。LDPE的收缩率为1%～3.6%；HDPE的收缩率则高达1.5%～3.6%。

PE在成形过程中，分子取向度大，经冷却定型的制品中，仍保留取向部分，这样使得制品沿取向方向的收缩率大于垂直方向，易造成翘曲，各向异性。薄壁制品表现更为突出。浇口局部显得脆弱，可用提高注射温度减少之。

PE的松弛时间短，其松弛时间与PE的密度、分子量大小、分子量分布、支化结构及支链大小有关。松弛时间长短直接影响PE成形时挤出胀大程度。

在熔融温度下，PE在空气中会被氧化所以不适于用压延法制备薄膜。同时，在加工时，应尽量避免熔体与空气接触。

超高分子量PE由于分子量特别高，成形工艺特性和工艺方法与普通的PE都有所不同，将在后文详细介绍。

1.4.2 PE的加工成形

PE最常用的成形方法有：注射、挤出、吹塑、真空成形等。

PE可在柱塞式或螺杆式注射机上成形。通常采用螺杆式，喷嘴可用通用式。注塑料应选用MFR高、分子量分布窄、支化度小的粒料。注塑成形工艺条件随其类型不同而异，LDPE成形温度为180～240℃，模具温度为35～65℃，压力为30～90 MPa；而中低压PE相应为180～250℃，50～70℃，压力为60～100 MPa。成形时间两者都由制品薄厚而定。一般LDPE的成形时间为40～130 s。

PE用于管材、片材、薄膜、异型材等时常用挤出成形方法。一般挤管时，挤出温度分为三段，LDPE为：后部90～100℃，中部100～140℃，前部140～160℃，机头140～160℃；HDPE分别为：100～120℃，120～140℃，160～180℃，160～180℃。若机头为圆形吹胀膜（旋转机头），可通压缩空气于挤出管中，吹成薄膜；若挤出机前装的T型模，可挤出薄膜；若为狭缝模可挤出片材或异型材。将挤出机挤出或注塑机注射出来的管坯，趁热放入吹塑模具中，在坯中通入压缩空气。使其与模腔贴合，即成为中空吹塑制品。目前已采用挤出－拉伸－吹塑成形或注塑－拉伸－吹塑成形。聚乙烯大型容器可用旋转成形法制得。

1.5 具体品种

1.5.1 低密度聚乙烯

LDPE为乳白色蜡质状粒料，无毒、无味、无臭，结晶度较低，为55%～65%，熔体流动速率约为0.2～50 g/(10 min)，具有良好的柔软性、延伸性、透明性、耐寒性，有优良的加工性，化学稳定性、透气性较好，电绝缘性能优异，但其机械强度、透湿性和耐环境老化性能较差，耐热性也低于HDPE，其一般物理力学性能列于表2.2-7中。

表2.2-7　LDPE的物理力学性能

项目	性能
密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.91～0.925
熔点/℃	108～126
结晶度/%	55～65
表面张力/$\mu N\cdot cm^{-1}$	31
拉伸强度/MPa	7～10.1
拉伸弹性模量/MPa	119～245
缺口冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	>853.1
伸长率/%	90～800
邵氏硬度D	41～46
连续耐热温度/℃	82.2～100
热变形温度/℃	37.8～19.4
脆化温度/℃	－80～55
介电常数（1 MHz）	2.25～2.35
介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	18.1～27.6
介电损耗（1 MHz）	<0.000 5
体积电阻率（23℃，50%RH）/$\Omega\cdot cm$	10^{16}

LDPE成形方法很多。挤出成形可生产管、板、片、棒、丝、电线、电缆包覆和护套等产品；挤出-吹塑的产品有中空容器（如瓶、壶、盆、罐、桶等）和各种用途薄膜；注射成形的产品有各类日用品、文具、玩具和各种工业配套件等。挤出除覆、挤出复合、挤出拉伸等；粉末成形、喷涂、蘸浸；模压成形、层压成形；发泡成形和片材热成形；旋转成形和各种二次加工。一般的LDPE制品的加工工艺以及相关参数列于表2.2-8中。

LDPE用途十分广泛，可用作各种薄膜和注塑吹塑制品、注射成形品、挤出涂覆和复合薄膜、各种电线和电缆等。其他用途包括吹塑成形各种容器、发泡制品、浮标；挤出管材、管件（饮水管、排灌管）；旋转成形制造大尺寸和形状复杂的制品。此外，还日用作涂层、合成纸张、带类（狭带、桌布、绳索、渔网等）。

表 2.2-8 LDPE 加工工艺及相关参数

工艺参数	管、棒、厚壁制品	吹塑薄膜	片材	电线包覆	流延薄膜
物料温度/℃	149	163	177	218	246
螺杆直径/mm	114.3	88.9	15.4	88.9	152.4
长径比	16	20	20	20	24
压缩比	3	4	4	4	4
螺杆转速/$r \cdot min^{-1}$	60	75	75	100	75

LDPE 在军工方面应用，主要是制造复合薄膜防潮包装及军用特种包装，如弹药包装、大型武器封套包装以及包装高级军事仪表和导弹，以防空间电磁辐射的损害等。

LDPE 的主要生产厂家有：兰州化学工业公司化工厂、北京燕山石化公司化工一厂、上海石化公司塑料厂、大庆石化公司塑料厂、广东茂名石化公司、山东齐鲁石化公司、浙江宁波乙烯工程公司、江苏南通乙烯工程、石家庄炼油厂等。表 2.2-9 ~ 表 2.2-14 列出了国内外部分厂家 LDPE 的牌号与性能。

表 2.2-9 北京燕山石化公司化工一厂 LDPE 的牌号、性能与用途

牌号	现行标准	产品性能	用途
PE-FA-23D002（2F0.3A-1）	GB 11115－1989	具有较高的机械强度，良好的成膜性和耐低温性能、耐撕裂、耐冲击	可用于重型包装、农业大棚；也可加工管材、板材
PE-FA-23D003（2F0.4A-1）	GB 11115－1989	具有较高的机械强度，良好的成膜性和耐低温性能、耐撕裂、耐冲击	可用于重型包装、农业大棚；也可加工管材、板材
PE-FAS-18D075（1F7B）	GB 11115－1989	具有良好的成膜性，开口性和透明度较好，适于吹塑薄膜	制作地膜和轻型包装薄膜
PE-M-18D022（1I2A-1）	GB 11115－1989	加工性能好、耐压、抗冲击、化学稳定性好，分子量分布较宽	可加工各种容器、膜制品、管材、板材等
PE-M-18D500（1I50A）	GB 11115－1989	具有优良的熔融流动性和柔软性，适于注塑成形	可加工人造花、人造盆景、热溶胶及浸塑粉等
PE-H-18D075（1C7A）	GB 11115－1989	具有涂覆能力强、熔胀比大、热稳定性好、粘接强度大等特点	可做塑料编织袋的内外涂层、彩印涂层，各类食品（包括液体饮品）包装
M-23D006（2I0.3A）	Q/SH001.02.001－1991	耐压、抗冲击	可用于加工管材、板材等
M-18D075（1I7A）	Q/SH001.02.001－1991	具有较宽的熔体指数范围，适用于注塑成形	可用于加工各种注塑制品
M-23D075（2I7A）	Q/SH001.02.001－1991	具有较宽的熔体指数范围，适用于注塑成形	可用于加工各种注塑制品
M-18D200（1I20A）	Q/SH001.02.001－1991	具有良好的流动性、柔软性、适于注塑成形	可加工人造花、人造盆景等
M-18D300（1I30A）	Q/SH001.02.001－1991	具有良好的流动性、柔软性、适于注塑成形	可加工人造花等
M-18D400（1I40A）	Q/SH001.02.001－1991	具有良好的流动性、柔软性、适于注塑成形	可加工人造花等
M-18D700（1I70A）	Q/SH001.02.001－1991	具有良好的流动性、柔软性、适于注塑成形	可加工人造花等
M-18D012（1I1.5A）	Q/SH001.02.001－1991	具有较宽的熔体指数范围，适用于注塑成形	可加工各种注塑制品
M-23D012（2I1.5A）	Q/SH001.02.001－1991	具有较宽的熔体指数范围，适用于注塑成形	可加工各种注塑制品
FAS-23D022（2F3B-1）	Q/SH001.02.001－1991	具有良好的成膜性	可加工极薄的农用薄膜
FAS-23D045（2F5B）	Q/SH001.02.001－1991	具有良好的成膜性、透明性等，适于吹塑薄膜的生产	可用于轻型包装、农用覆盖等
FAS-23D012（2F1.5B）	Q/SH001.02.001－1991	具有良好的成膜性、透明性等，适于吹塑薄膜的生产	可用于轻型包装、农用覆盖等

续表 2.2-9

牌号	现行标准	产品性能	用途
F-23D006（2F0.8A）	Q/SH001.02.001－1991	具有较高的机械强度，良好的成膜性和耐低温性能、耐撕裂、耐冲击	可用于重型包装、农业大棚；也可加工管材、板材
FL-23D006（2F0.8B）	Q/SH001.02.001－1991	具有良好的成膜性、透明性等，适于吹塑薄膜的生产	适于吹塑薄膜的生产
H-18D045（1C5A）	Q/SH001.02.001－1991	涂覆能力强，熔胀比大	适于在塑料、纸张等表面涂覆
H-18D100（1C10A）	Q/SH001.02.001－1991	涂覆能力强，熔胀比大	适于在塑料、纸张等表面涂覆
1F4B	YSX02.005－1995	具有较好的成膜性、开口性和透明性	用于轻型包装、农田育秧等

表 2.2-10 茂名石化注塑级 LDPE 的牌号性能与用途

牌号	860-000	866-000	831-000
密度/g·cm^{-3}	0.923 5	0.923	0.918
MFR/g·（10 min）$^{-1}$	24.5	35	9.0
拉伸强度/MPa≥	9.0	7.0	7.0
断裂伸长率/%≥	80	80	100
脆化温度/℃≤	－25	－50	－50
挠曲模量/MPa	259		210
正割模量/MPa	175		140
用途	注塑、玩具容器、涂覆	注塑、塑料花	注塑、工业部件、容器涂覆

表 2.2-11 茂名石化膜级 LDPE 牌号性能与用途

牌号	951-000	951-050	951-055	154-050	156-050
密度/g·m^{-3}	0.918 5	0.919	0.919	0.919 5	0.921
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	2.17	2.17	2.17	2.2	2.2
拉伸强度/MPa≥	17/10	17/10	17/10	18/12	19/12
断裂伸长率/%≥	300/400	300/400	300/400	260/380	300/400
雾度/%≤	9.5	10	10	6.5	6.0
脆化温度/℃≤	—	—	—	—	—
光泽度（45℃）≥	45	45	45	55	55
开口性	一般	好	很好	好	好

续表 2.2-11

牌号	951-000	951-050	951-055	154-050	156-050
用途	吹膜（农膜）、发泡	吹膜（包装膜）、发泡棉	吹膜	工业包装透明膜	工业包装透明膜

表 2.2-12 中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司 LDPE 的牌号性能与用途

类别	现行牌号	性能与用途
农膜料	PE-FAS-18D012	具有优良的透气性，耐应力开裂性，伸长率高，适于制作普通农膜，大棚膜及一般的中空制品等
重膜料	PE-FA-18D002	具有优良的抗冲强度和耐应力裂变性件，伸长率高，适于制作重包装如：货物袋、垃圾袋等
涂层料	PE-H-18D045	具有优良的透气性，耐应力开裂性和高的薄膜伸长率，适于制作涂层
高透料	PE-F-23D022	制作各种高透明薄膜，用于高档商品的包装膜及食品包装
电缆料	PE-K-18D022	适于制作 1～35 kV 交联电缆，性能均达到 BP 公司的 HEDM4210 的水平
电缆护套料	PE-J-23D002	具有良好的包装性能和耐低温性能，适于制作电缆护品包装
注塑料	PE-E-23D006	适于制造管道和一般性材料
	PE-M-18D012	注塑和中空制品，适于农业灌溉用的小白龙、文件筐、洗菜筐、啤酒杯等，也可做电缆

表 2.2-13 兰州化学工业公司石油化工厂 LDPE 牌号与性能

国标牌号	MFR/g·（10 min）$^{-1}$	密度/g·cm^{-3}	断裂强度/MPa	介电损耗（1 MHz）	介电常数（1 MHz）	介电强度/kV·cm^{-1}	特性和主要用途
IC7A-1	7	0.917					涂层
1F0.3A	0.3	0.92	14.7				轻包装膜
2F2B	2	0.921					轻包装膜
1I2A	2	0.917					注塑级
1I50A	50	0.914					注塑级
2J0.3A	0.3	0.921	16.7	2×10^{-4}	2.3	30	电缆料
2J1.3	1.3	0.921	15.7	2×10^{-4}	2.3		电缆料
2J2	2	0.921	14.7	2×10^{-4}	2.3	30	电缆料

表 2.2-14 部分国外公司 LDPE 的牌号与性能

生产厂家	牌号	密度/g·cm^{-3}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	用途
日本三菱石化	HE-30	0.920	0.5	重包装膜
	YH-40	0.922	2	一般包装膜
	YH-50	0.924	2	
	YK-30	0.920	4	
	YK-40	0.922	4	
	YK-50	0.924	4	
	YK-60	0.927	4	
	YM-60	0.927	7	轻包装膜、涂层
	LK-50	0.924	4	轻包装膜、涂层
日本旭道公司	F1920	0.919	2	挤出吹膜
	F2135	0.921	3.5	
	F2450	0.924	5	高透明超薄膜
	L2340	0.923	5	挤出涂层级
意大利爱尼克	G01	0.923	0.3	重包装膜
	F34	0.922	2	衣用包装膜
	F39	0.923	0.7	高透明度包装膜
	F41	0.918	7	服装包装膜
	F42	0.919	2	一般包装膜
	F43，44	0.922	2	薄膜级
	F45，47	0.922	4	纺织品包装膜
	C90	0.917	7	涂层级
美国 Norchem	1016	0.923	3.7	挤出涂层级
	1015	0.923	4.5	高速挤出涂层级
	1017	0.923	5.5	高速薄层挤涂
	1014	0.918	7.0	高速通用挤涂
	1013	0.918	13.0	高速涂层
	3404	0.922	1.8	高透明薄膜级
	1007	0.919	2.5	柔软性、韧性优薄膜
	3405	0.923	3.5	缠绕膜
	1005	0.919	3.5	内衬膜
	3503	0.922	0.2	高强度、高透明膜
	1040	0.923	0.5	收缩膜
	3401	0.923	1.0	透明土工膜
	3015	0.928	1.7	缠绕膜
	3014	0.926	2.0	含 2%VA，透明性好
	1054	0.927	2.0	含 3.5%VA，高冲击韧性
	3024	0.930	3.0	高透明流延膜
	1050	0.926	3.5	含 2%VA 内衬膜
	3052	0.926	5.2	高透明膜
	2538	0.930	8.0	涂覆级
	1012	0.923	12	涂覆级
	3312		25	含 28%EVA 挤涂级
	4571		10.0	含 5%EVA 挤涂级
	4632		30.0	含 15%EVA 挤涂级
	4633			含 12%EVA 挤涂级
	4634			含 9%EVA 挤涂级
	3507		0.3	含 5%EVA，冰袋收缩膜
	4850		0.6	含 7.5%EVA，蒸煮袋重包装袋
	4851		1.0	含 7.5%EVA，工膜
	4852		0.3	含 9%EVA，肉包装
	4853		0.3	含 12%EVA，蒸煮袋
	1044		0.5	含 3.5%EVA，薄膜级
	1045		0.5	含 2%EVA，薄膜级
	5010		1.0	薄膜级
	5020		2.0	薄膜级
美国 Dow 化学	122	0.920	0.25	重包装膜
	123，124	0.921	0.25	重荷包装膜

续表 2.2-14

生产厂家	牌号	密度/g·cm^{-3}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	用途
美国 Dow 化学	333	0.923	3.5	缠绕膜
	492	0.920	0.8	收缩膜
	510	0.919	2.0	农用膜
	525	0.921	2.9	内衬膜
	526	0.919	1.0	重包装膜
	527	0.921	2.9	普通包装膜
	529	0.921	2.0	普通内衬膜
	530	0.921	2.0	普通内衬膜
	531，533	0.922	2.0	内衬膜，垃圾膜
	550	0.925	2.7	刚性膜
	592	0.915	1.5	高透明膜
	640，641	0.921	2.0	高透明膜，内衬膜
	682，683	0.922	0.7	收缩膜，重荷膜
	XU60007.61	0.922	0.7	薄膜级
	XU60011.09	0.922	0.7	
	XU61512.08	0.905	0.8	
	XU60007.43	0.920	1.0	
	XU60007.44	0.920	1.0	
	XU60007.69	0.920	2.0	
	754	0.93	2.0	
	760	0.93	2.5	
	768	0.93	2	
	7007	0.917	7.5	涂覆级
	747	0.922	6.0	薄膜级
	200，205	0.922	0.7	
美国 Eastman	1811F	0.923	0.7	收缩膜
	1925F	0.923	2.5	工业包装膜
	184MF	0.923	2.5	高透明膜
	E6838-786F	0.921	0.3	高透明，易加工膜
	155WE	0.918	3.5	挤复级，抗龟裂
	1924P	0.923	4.2	挤涂级
	2918	0.935	6	挤涂级
	808P	0.917	7.0	通用挤涂级
	2913P		12	挤涂级
	E6838-807F	0.923	2.0	薄膜挤出级
	E6838-904F		0.7	薄膜挤出级
	E6838-793F	0.924	2.4	薄膜挤出级
	E6838-905F		0.7	薄膜挤出级
	E6838-735F	0.925	35	薄膜挤出级
	E6838-902F		1.3	薄膜挤出级
	E6838-849F	0.920	1.7	挤涂级
	E6838-913F		4.2	挤涂级
	E6838-868F	0.920	1.0	挤出薄膜级
	E6838-922F		2.0	挤出薄膜级
	E6838-781F		3.0	挤出薄膜级
	E6838-914P		1.7	涂层级
	E6838-795F	0.923	2.4	薄膜级
	E6838-796F	0.923	2.4	薄膜级
	E6838-843F	0.923	2.7	薄膜级
	154DF	0.920	2.7	内衬膜
	155WE	0.918	3.5	挤涂级
	167B	0.922	10	吹膜级
	1390P	0.916	15	挤涂级
美国 Du Pont	3442	0.921	0.5	薄膜级
	2650	0.922	2.0	
	1640	0.923	4.5	挤涂级
	1540	0.917	6.5	通用涂层级

续表 2.2-14

生产厂家	牌号	密度/g·cm⁻³	MFR/g·(10 min)⁻¹	用途
美国 Du Pont	1570	0.915	15.0	涂覆级
	15	0.917	4	挤涂级
	16	0.923	3.7	
	1560	0.916	17	
	34	0.930	3	
	2624	0.918	2	重包装膜
	3040	0.919	2	食品包装膜
	3060	0.920	2	包装膜
	3246	0.920	2	挤涂级
	3266	0.920	2	
	1645	0.923	4.5	
	3445	0.918	0.5	重包装膜
	3584	0.917	6.5	挤涂级
	4350	0.930	6.5	
	4655	0.918	5	食品包装膜
美国 Chevron 化学，Amoco 化学，海湾石油	1017	0.918	7	涂覆级
	1018	0.916	12	
	1117	0.920	2	薄膜级
	1019		14.5	涂覆级
	1059		14.5	
	1604	0.935	1.5	透明膜
	2002	0.92	2	爽滑，薄膜级
	2175	0.92	2	
	2151	0.92	1.0	含 EVA，薄膜级
	2130	0.923	2.0	薄膜级
	2205	0.924	2.4	含 EVA，薄膜级
	2207T	0.924	6.0	
	2255	0.924	2.1	薄膜级
	2617C	0.93	3	涂覆级
	2640	0.935	1.5	薄膜级
	4524	0.924	1.3	
	4525	0.926	2	
	5965	0.930	2	
	4516	0.924	3	涂覆级
	4517	0.924	4.5	
	1538A	0.924	2.4	薄膜级
	4560	0.92	10.5	涂层级
	5223	0.93	1.0	含 EVA 膜
	5325	0.925	2.3	薄膜级
	5240	0.926	1.6	含 2%EVA，薄膜
	5251	0.929	1.3	含 EVA，薄膜
	5455	0.925	1.3	薄膜
	5554	0.925	1.3	
	5555	0.926	2	
	5561	0.925	1.3	
	5562	0.927	1.3	
	5565	0.927	2.0	
	5613	0.923	0.4	重包装膜
	5619	0.923	0.4	薄膜级
	5625	0.922	0.65	
	5681	0.924	6.0	
	5753	0.924	0.85	
	5755	0.924	0.8	
	5858	0.924	6	
	5861	0.924	6	
	5955	0.93	2	
	5961	0.93	2	

续表 2.2-14

生产厂家	牌号	密度/g·cm^{-3}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	用途
美国 Chevron 化学，Amoco化学，海湾石油	6250	0.925	1.3	含 EVA4.5%，薄膜
	6550	0.925	1.3	薄膜级
美国 Exxon	LD100	0.922	2	
	LD101	0.922	2	
	LD105	0.925	2	
	LD106	0.920	2.8	
	LD111	0.924	2.5	透明膜
	LD117	0.929	1.6	包装膜
	LD252	0.9225	3.8	挤涂级
	LD165BW	0.922	0.3	重包装膜
	LD135	0.922	1.8	薄膜
	SD330AC	0.922	2	通用膜，开口剂
	LD258	0.9185	8.2	挤涂级
	HDY-44	0.930	0.06	薄膜
	LD117	0.930	1.6	缠绕膜
	LD129	0.930	2.3	
	LD124	0.921	0.8	热收缩膜
	LD103	0.921	1.0	工业膜
	LD201	0.923	4.0	涂覆级，低温涂层
	LD202	0.917	12.5	涂覆级，高速涂布
	LD250	0.916	5.0	涂覆级，热封性优
	LD120	0.919	3	内衬膜
	LD100.03	0.922	2	高透明膜
	LD130.03	0.921	3	拉伸缠绕膜
	LD150	0.922	0.75	薄膜级
	LD152	0.923	2.0	
	LD253	0.924	4.5	挤涂级
	LD160AS	0.921	4.0	薄膜，开口剂高
	LD134	0.922	2.0	薄膜，透明性好
	LD104	0.925	2.0	内衬膜
	LD113	0.921	2.3	缠绕膜
	LD102	0.922	6.5	热收缩膜
	LD259	0.915	12.0	挤涂级
	LD260	0.917	7.5	涂覆级，普通涂层
	LD205	0.919	7.0	涂覆级，软包装复合膜
	LD251	0.9155	8.0	涂覆级，热封性优
美国 Union Carbide	GESN7075NT7	0.918	0.5	重包装膜
	GRSN7082NT7	0.918	1.0	拉伸缠绕膜
	GRSN7080NT7	0.918	1.0	超薄薄膜
	DFDA4074NT7	0.922	2.5	薄膜
	GRSN7068NT7	0.918	1.0	重包装膜
	GRSN7085NT7	0.918	1.0	韧性膜
	GRSN7051NT7	0.918	2.0	高强度膜
美国 Union Carbide	GRSN7051NT7	0.918	2.0	高强度膜
	DED0115NT7	0.922	2.5	高透明膜
	DED0154NT7	0.922	6.0	高抗撕膜
	DED3310NT7	0.924	1.7	高强度膜
	DED6600NT7	0.920	0.25	高韧性膜
	TufinDEX8422	0.921	2.6	弹性膜
	TufinHS7068	0.918	1.0	掺混料膜
	TufinDEX8429	0.935	3.0	流延膜
	TufinDEX8438	0.935	5.0	流延膜
	TufinHS7064	0.926	0.7	重包装膜，冰袋
	DFDA4143	0.918	2	工膜
	DFDA0015	0.922	2.5	高透明膜
	DFDA0652NT7	0.922	0.1	抗冲膜
	DFDA0561NT7	0.923	0.2	薄膜

续表 2.2-14

生产厂家	牌号	密度/g·cm^{-3}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	用途
美国 Union Carbide	DFDA0291NT7	0.922	2	薄膜
	FLX1137	0.905	1.0	VLDPE 薄膜
	FLX1138	0.900	0.4	
	DEFD8923	0.905	1.0	
	DEFD1569	0.910	1.0	
	DEFD9042	0.900	5	
	DEFD1491	0.900	1.0	
	DEFD1567	0.910	1.0	

1.5.2 高密度聚乙烯

HDPE为白色粉末颗粒，无毒、无味、无臭，与LDPE相比，支链较少，结晶度较高，密度较大，相对分子质量常为十几万到几十万，熔体流动速率范围较窄。具有较高的刚性和韧性，优良的机械强度和耐热性，还有较好的耐溶剂性、耐蒸汽渗透性。

HDPE结晶度比LDPE高，可达75%～90%，刚性和韧性比LDPE高；机械强度、耐溶剂性、耐环境应力开裂性、耐渗透性都比LDPE好；透明性不大好，薄膜呈半透明或乳白色，这也是HDPE薄膜同LDPE薄膜的区别；阻湿性优，透气性大；电绝缘性好，易带静电，表面涂装和印制时，应预先进行表面处理，才能有较好的黏附力；易燃烧，且有滴落现象，火焰中有蜡烛味，几乎无烟尘，无色。

HDPE可长期使用在80℃的温度下，耐低温性优良，脆化温度为－65℃。HDPE的典型性能如表2.2-15所示。

表 2.2-15 HDPE 的典型性能

性能	数值
密度/g·cm^{-3}	0.941～0.970
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	1～8
拉伸屈服强度/MPa	23～25
断裂伸长率/%	100～200
缺口抗冲强度/kJ·m^{-2}	9
维卡软化点/℃	117～120
脆化温度/℃	－70
体积电阻率/Ω·cm	10^{17}
介电强度/kV·min^{-1}	35

HDPE可采用挤出、挤出-吹塑、注塑等热塑性塑料通用的成形方法，还可使用压制成形、粉末涂层等多种方法、主要方法的工艺参数如下：挤出时温度为165～260℃，压力为35～140 MPa。挤-吹温度为170～190℃，超薄薄膜温度可达180～230℃。注射成形时温度180～250℃，模温为50～70℃，注射压力为80～100 MPa，其成形收缩率为2～5%。

HDPE产品主要用途为膜料、压力管、大型中空容器和挤压板材等，主要包括各种中空容器、各种薄膜与高强度超薄薄膜、拉伸带与单丝、各种管材、注塑制品等。目前HDPE注塑制品正向大型、微型、精密和结构泡沫方向发展；其它用途包括建筑业中的装饰板、百叶窗、合成本材与合成纸、泡沫板、复合膜与货箱、版面板及钙塑制品等；还有军工方面的弹道、弹托外壳、弹带，军用武器和车辆的零部件。

HDPE的主要生产厂家有：北京助剂二厂、上海高桥石化公司化工厂、大连石化公司化工厂、辽阳石油化纤公司化工二厂、大庆石化总厂塑料厂、山东齐鲁石化公司塑料厂、江苏扬子石化公司塑料厂、北京燕山石化公司化工一厂、上海石化股份有限公司、广东茂名石化公司等。到2000年，HDPE的年总产量109.3万吨。

表2.2-16～表2.2-19表列出了国内外部分厂家HDPE的牌号、性能和用途。

表 2.2-16 茂名石化 HDPE 的牌号、性能和用途

主要物性指标	DMDB-8910	DMDB-8916	DMDB-8920	DGDA-6094	DMDA-6231
密度/g·m^{-3}	0.954	0.951	0.954	0.950	0.950
MFQ/g·(10 min)$^{-1}$	10	16	20	1.0	0.33
拉伸屈服强度/MPa≥	26	24	26	—	24
拉伸断裂强度/MPa≥	14	12	14	35	13
断裂伸长率/%≥	180	—	180	—	500
脆化温度/℃≤	－70	－70	－70	－70	－70
用途	周转箱等注塑制品	周转箱等注塑制品	周转箱等注塑制品	扁丝、鱼网丝	4～40 L 中空容器

表 2.2-17 上海石化公司 HDPE 的牌号、性能和用途

项目	牌号	HHMTR-480FS			HHMTR400			HHM5502			HHM5202			HHM50100			HXMTR570			HHMTR144			HHMTR140			HHMTR168		
	试验方法	优等	一等	合格	优等	一等	合格	优等	一等	合格	优等	一等	合格	优等	一等	合格	优等	一等	合格	优等	一等	合格	优等	一等	合格	优等	一等	合格
熔体流动速率 (2.16 kg)/g·(10 min)$^{-1}$	ASTM D1238	0.11±0.03			0.11±0.05			0.35±0.05		0.35±0.10	0.35±0.05		0.35±0.10	9.25±1.75		9.0±2.0	5.5±1.0			0.19±0.03		0.2±0.05	0.19±0.03		0.19±0.03	9.25±1.75		
密度/g·cm^{-3}	ASTM D1505	0.943±0.002			0.938±0.002			0.955+0.001 −0.002			0.951+0.001 −0.002			0.948+0.001 −0.002		0.948±0.002	0.955+0.001 −0.002			0.946+0.001 −0.002		0.946±0.002	1.946+0.001 −0.002		0.946±0.002	0.951+0.001 −0.002		
清洁度(污染粒子)/粒·(10 kg)$^{-1}$≤ A	Q/SH012.21.01	20	100	150	20	100	150	20	30	50	20	30	50	20	50	100	20	100	150				5	20	20	5	20	20
清洁度(污染粒子)/粒·(10 kg)$^{-1}$≤ B	Q/SH012.21.01	5	10	20	5	10	20	1	3	5	1	3	5	1	4	6	5	10	20	5	20	20						
颗粒数/粒·g^{-1}	ASTM D638	50±15			50±15			50±15			50±15			50±15			50±15			50±15			50±15			50±15		
拉伸屈服强度 (50 mm/mim) /MPa≥	ASTM D1693	20	20	16	14	12	10	26		24	26		24	26	26	26	26		24	20 (MD) 21 (TD)			20 (MD) 21 (TD)			20 (MD) 21 (TD)		
耐环境应力开裂/h≥	ASTM D638	500	500	400	800	600		20	20	20	25	25	25	600	450	300	500		300									
断裂伸长率 (50 mm/min) /%≥	Q/SH012.21.01	400	400	400	400	400	400	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500									
灰分/%≥		0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.06	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06	0.07
颜色 (CN)	Q/SH012.21.01							190	185	180							150	140	130	200	180	170	200	180	170	180	160	150
落标 (66 cm)	ASTM D1790																			70	70	60	70	70	60	100	100	100
特点、用途与加工方法		乙烯-己烯共聚物，良好的耐化学性和强度、杰出的耐温和耐侯性、优良的耐环境应力开裂性。挤出成形。塑料管材			乙烯-己烯共聚物，良好的耐化学性和强度、杰出的耐温和耐侯性、优良的耐环境应力开裂性和加工性能。挤出或吹塑成形。塑料管材内衬、化学品容器内衬			乙烯-己烯共聚物，具有杰出的耐化学性、优异的强度和刚性、良好的加工性能。中空吹塑。化学品容器、润滑油瓶、化妆品瓶			乙烯-己烯共聚物，具有杰出的耐化学性、优异的强度和刚性、良好的加工性能。中空吹塑。化学品容器、润滑油瓶、化妆品瓶			乙烯-己烯共聚物，具有杰出的耐化学性、优异的强度和刚性、良好的加工性能。中空吹塑。化学品容器、润滑油瓶、化妆品瓶			乙烯-己烯共聚物，具有杰出的耐化学性和耐环境应力开裂性、优异的强度和刚性。中空吹塑。大型化学品容器、油箱及汽车制件			乙烯-己烯共聚物，具有杰出的化学性稳定性、良好的机械强度和加工性能。挤出吹塑成形。购物袋、产品袋、多层复合袋			乙烯-己烯共聚物。具有杰出的化学稳定性、良好的机械强度和加工性能。挤出吹塑成形。购物袋、产品袋、多层复合袋			乙烯-己烯共聚物。具有杰出的化学性稳定性、良好的机械强度。挤出吹塑成形。购物袋、产品袋、多层复合袋		

表 2.2-18 燕山石化 HDPE 的牌号、性能和用途

牌号	标准	特性	用途
5000S	GB 11116－1989	优良的机械强度和加工性能	包装膜、网、绳
5200B	GB 11116－1989	优良的抗冲强度和刚度	容器、大型玩具、漂浮物
2200J	GB 11116－1989	优良的抗冲强度和刚度	通用，适用于工业包装箱，如瓶类包装箱、水果箱和鱼筐等
3300F	YSX02.004－1994	成形性能和透明度好	通用包装薄膜
7000F	YSX02.004－1994	具有良好的机械强度和高强度	包装膜、大棚膜、商品袋、废品袋
2100J	YSX02.004－1994	抗冲强度优等和耐环境应力开裂好	通用，适用于大型容器和需要具有高抗冲强度的汽车配件
5200S	YSX02.004－1994	优良的机械强度和加工性能	绳、网用单丝
6100M	YSX02.004－1994	优良的机械强度、耐环境应力开裂性能、加工性能和蠕变性能	供水、灌溉和化学品管材
5000SR	YSX02.004－1994	优良的机械强度和加工性能	粗单丝、伸展带和常用包装材料及薄膜和网
6000M	YSX02.004－1994	良好的抗环境应力开裂性能，及较好的刚性和机械强度	大型管道和下水管
7000M	YSX02.004－1994	良好的抗环境应力开裂性能，及较好的刚性和机械强度	大型管道和下水管
8000F	YSX02.004－1994	极好的机械强度和缺口抗冲强度	高负载的膨胀管形膜，可用做重载荷袋、废品袋
1300J	YSX02.004－1994	高熔融流动性，良好的刚性和变形小	通常用于家庭制品，尤其适用需要精密尺寸的小机械
2208J	YSX02.004－1994	优良的刚性和抗冲强度	通用，适用于工业包装箱，如瓶类包装箱、水果箱和鱼筐等
1600J	YSX02.004－1994	高流动性	可用做玩具、家用器皿等
6200B	YSX02.004－1994	优良的刚性和耐应力开裂	容器、汽车配件、瓶
3000B	YSX02.004－1994	优良的刚性和耐应力开裂	小型瓶子、玩具
5300B	YSX02.004－1994	外观好、耐环境应力开裂性能好	可用做洗涤剂瓶、香波瓶、化妆品瓶
6500B	YSX02.004－1994	刚性好，耐环境应力开裂好	可用做漂白剂瓶、清洁剂瓶
8200B	YSX02.004－1994	良好的抗抗冲强度、刚性和耐环境应力开裂性能，型坯变形小	可用做储存和输送化学品和水的大型容器
8300B	YSX02.004－1994	良好的抗抗冲强度、刚性和耐环境应力开裂性能	可用做汽车油箱
9200B	YSX02.004－1994	极好的抗抗冲强度、刚性和耐环境应力开裂性能	可用做储存和输送化学品和水的大型容器，及其他大容器
5000H	YSX02.004－1994	良好的刚性、耐环境应力开裂性能、较小的收缩性和延伸性	可用做板材、浴盆内衬等
260J	YSX02.006－1997	良好注塑性能	可用于制造桶、盆等
160J	YSX02.007－1998	良好注塑性能	可用于制造桶、盆等
360J	YSX02.007－1998	良好注塑性能	可用于制造桶、盆等

表 2.2-19 部分国外厂家 HDPE 的牌号、性能和用途

生产厂家	牌号	密度/g·cm^{-3}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	用途
美国 Allied chemical	AG55-003	0.954	0.3	涂层，抗静电
	AK53-004	0.954	0.3	
	3201	0.935	0.2	薄膜内衬
	3205	0.932	0.1	薄膜
	3303	0.938	0.1	耐热性薄膜
	410	0.950	0.08	薄膜
	4200	0.950	0.1	中型薄膜
	3204	0.939	0.3	薄膜，医药包装
	3207	0.955	0.2	薄膜，高感光兴包装膜
	PP60-2201	0.935	0.1	包装膜
	SF60-050	0.960	6.0	薄膜
	SF50-050	0.950	6.0	薄膜
	350B1	0.958	5.0	高透明流延膜
	FB977	0.952	0.7	薄膜，高拉伸性
	FCW75	0.965	6.0	薄膜，拉伸性优
	6060FH	0.956	8.5	薄膜
	6000	0.954	0.05	薄膜
	FBR978	0.963	0.8	薄膜
	FB66	0.953	6.0	薄膜，晶点少
	FCW72	0.958	24.0	薄膜，透明
	DR831	0.950	0.06	薄膜，购物袋
	XD62075.01	0.950	0.07	薄膜
	62020			薄膜
	5055P	0.953	0.08	薄膜
	50035	0.953	0.5	薄膜，购物袋
	50075	0.948	0.8	薄膜，购物袋
	62004	0.963	4.2	平膜
美国 Philips petroleum	HHMTR130	0.939	0.3	垃圾袋
	HHMTR102	0.939	0.3	重包装膜
	D320	0.930	0.3	垃圾袋
	D420	0.940	0.3	垃圾袋
	D506	0.946	0.8	收缩膜
	D610	0.946	0.7	收缩膜
	DX611	0.96	5.4	薄膜
	HHMTR160	0.964	0.7	薄膜
	HHMTR150	0.949	0.3	薄膜
	HHMTR1401	0.947	0.28	薄膜，高抗冲
	HHMTR140	0.946	0.3	薄膜，垃圾袋
	HHMTR144	0.947	0.17	流延阻隔膜
美国 Solvay Polymer	J60-500C-147	0.960	5.0	流延阻隔膜
	J60-800C-147	0.960	7.5	薄膜
	XF-387E	0.954	0.07	薄膜

续表 2.2-19

生产厂家	牌号	密度/g·cm^{-3}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	用途
美国 Solvay Polymer	F441	0.96	0.8	薄膜
	J60-100-130	0.96	1	薄膜
	XF-441	0.96	1	薄膜
	XF-480A	0.96	1.2	薄膜
	XF-467	0.95	10	薄膜
	XF-591H	0.935	25	薄膜
	XF-469A	0.944	0.32	薄膜
	J36-25-142	0.936	0.25	吹膜级
	J44-30-142	0.944	0.25	吹膜级
	J60-110-157	0.951	1.1	吹膜级，共挤
	XF-387C	0.952	11	薄膜
	XF-337C	0.96	5.0	薄膜，流延
	XF-414	0.96	1.0	薄膜，吹膜
	XF-433	0.949	0.3	薄膜
	E-35-14F	0.938	16.0	薄膜
	F-395	0.96	1.3	薄膜
	HD700F	0.952	0.04	流延膜，吹膜
	HD6095	0.96	0.7	薄膜
	HD1901			薄膜

1.5.3 中密度聚乙烯

中密度聚乙烯（MDPE）是在中、低压 PE 高效催化剂兴起后，合成时用 α-烯烃共聚来控制密度所得到的聚乙烯品种，生产方法与 LLDPE 相同。

MDPE 大分子链的支化程度及其性能在很多方面介于 HDPE 和 LDPE 之间。其密度和结晶度主要是由分子链中支链多少与长短不同决定的。支链多而长，密度和结晶度下降，具有较好的柔性及低温特性，拉伸强度、硬度、耐热性等不如 HDPE。但耐环境应力开裂性和强度长期保持性有很大改善。表 2.2-20 列出了 LDPE、MDPE 和 HDPE 三种聚乙烯的性能比较。表 2.2-21 给出了聚合物密度、分子量以及分子量分布对容器性能的影响。

表 2.2-20　三种聚乙烯性能的性能比较

项目	ASTM 测试方法	LDPE	MDPE	HDPE	
				MI > 1	MI < 1
密度/g·cm^{-3}	D792	0.910～0.925	0.926～0.940	0.941～0.965	0.945
平均分子量		3×10^5	2×10^5	1.25×10^6	$1.5～2.5\times10^6$
断裂伸长率/%	D638	90～800	50～600	15～100	
邵氏硬度 D	A785	41～50	50～60	60～70	55（洛氏 R）
缺口冲击强度/J·m^{-1}	D256	>853.4	>53.4	80～1 067	>1 067
拉伸强度/MPa	D538	6.9～15.9	8.3～24.1	21.4～37.9	37.2
连续耐热温度/℃		82～100	104～121	121	
热变形温度（0.46 MPa）/℃	D648	38～49	49～74	60～82	73
比热容/J·(kg·k)$^{-1}$		2 302.7		2 302.7	
结晶熔点/℃		108～126	126～135	125～136	135
脆化温度/℃	D746	−80～−55		<−140～−100	<−137
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	D1238	0.2～30	0.1～4.0	0.1～4.0	0.0
结晶度/%		65	75	85	85
刚性（相对值）		小（1～2）	中（2～5）	大（5～8）	大（5～8）
分子结构		支链多	支链较少	支链最少	支链最少

续表 2.2-20

项目	ASTM 测试方法	LDPE	MDPE	HDPE	
				MI > 1	MI < 1
线胀系数/10^{-5}·K^{-1}		16 ~ 18	14 ~ 16	11 ~ 23	7.2
热导率/W·(m·K)$^{-1}$		0.35		0.46 ~ 0.52	
体积电阻率/Ω·cm	D257	> 10^{16}	> 10^{16}	> 10^{16}	> 10^{16}
耐电压/kV·mm^{-1}					
短时	D149	18.4 ~ 28	20 ~ 28	18 ~ 20	28.4
长期		16.8 ~ 28	20 ~ 28	17.6 ~ 24	27.2

表 2.2-21 聚合物密度、分子量以及分子量分布对容器性能的影响

性能	密度提高	分子量提高	分子量分布加宽
耐环境应力开裂性	↓	↑	↑
抗冲强度	↓	↑	↓
韧性	↑		
硬度	↑		
拉伸强度	↑		
渗透量	↓		
耐弯曲性	↑		↑
耐磨性		↑	
流动加工性		↓	↑
熔体强度		↑	↑
共聚物含量	↓		

MDPE 可采用高速吹塑成形、挤出成形、注射成形、粉末成形、滚塑成形、旋转成形等方法。其加工工艺参数可参考 HDPE 和 LDPE。MDPE 吹塑制品可作各种容器及包装薄膜，挤出制品如管材可用于压力管、输送管。注塑及滚塑制品可用作各种包装容器。旋转成形制品可作储槽、容器等。

MDPE 主要用于注射成形各种日用品、周转箱、注吹各种中空容器；挤出各种管材、板材、片材、导型材，挤吹薄膜，用于包装及农膜，挤吹各种容器；旋转成形各种大型容器，用于各种化学品包装用。表 2.2-22 给出了日本三井石化公司 MDPE 牌号和性能。

表 2.2-22 日本三井石化公司 MDPE 牌号和性能

项目	注射成形级			旋转成形级		
	45 300	45150	4060J	4060R	45350	5060R
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	35	15	8	7	4	6
密度/g·cm^{-3}	0.944	0.944	0.944	0.944	0.935	0.953
特性	流动性、加工性均优	加工性、强度均衡	强度高、冲击性好	加工性、刚性、抗冲强度优	抗冲强度、耐应力开裂性极好	刚度良好
用途	可注射成形杯、脸盆等日用品	一般用品	大型容器	通用于5 000 L以下的容器等，一般旋转成形制品	高冲击大型制品，适用于5 000 L以上的旋转成形品	刚性高的制品

1.5.4 线性低密度聚乙烯

LLDPE 是乙烯和 α-烯烃的共聚物，共聚单体有丙烯、1-丁烯、1-乙烯和 1-辛烯等，常用 1-丁烯，因此大分子结构、密度都有较大变化。其结构、结晶度、密度等介于 HDPE 和 LDPE 之间，虽也是线型结构，但支链很规则，支链长度由共聚 α-烯烃的分子链长决定。与 HDPE 相比，短支链多，与 LDPE 相比，长支链少。

与 LDPE 相比，LLDPE 的软化点和熔融温度提高了 5 ~ 15℃，耐脆折温度也提高 20 ~ 30℃，因而热变形温度高，具有较好的耐热性和耐低温性。拉伸强度和抗冲强度增加近 3 倍，耐环境应力开裂性也提高百倍到 1 000 倍，还具有优良的弯曲强度、刚性和电绝缘性能。LLDPE 与 LDPE 的最大差别是：在相同剪切速率条件下，熔体黏度较高，挤出时转矩大熔融速度快、熔体弹性小、熔体强度较低，但拉伸比大，其熔体仍为强塑性流体，温度对熔体黏度的影响小于剪切速率对黏度的影响。

以 LLDPE 作薄膜，其抗冲强度、撕裂强度、刚性和断裂伸长率都比 LDPE 薄膜好，而且薄膜的热合强度高，但薄膜的透明性和光泽性较差。表 2.2-23 给出了美国 Dow 化学公司生产的 LLDPE 和 LDPE 流延膜性能。

表 2.2-23 美国 Dow 化学公司生产的 LLDPE 和 LDPE 流延膜的性能（厚度 31.75 μm）

项目	ASTM 测试方法	LLDPE 膜	高透明 LDPE 膜
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	D1238	5.6	2.3
密度/g·cm^{-3}	D792	0.925	0.923
落锤抗冲强度/N	D1709	1.3	1.0

续表 2.2-23

项目	ASTM 测试方法	LLDPE 膜	高透明 LDPE 膜
撕裂强度（纵/横）/N	D1922	2.8/4.0	1.3/2.3
拉伸强度(纵/横)/MPa	D882	10.62/11.17	9.86/10
断裂伸长率(纵/横)/%	D882	22.34/22.34	17.65/13.65
45°光泽性	D2457	80	83
雾度/%	D1003	6.4	4.0

以 LLDPE 作管材，脆裂强度比 LDPE 高 25%。以 LLDPE 作电缆护套，耐环境应力开裂性优异。

LLDPE 可采用挤出成形、挤出-吹塑、注射成形等，还可采用铸塑成形、旋转成形及各种二次加工方法。薄膜有吹塑薄膜和挤出流涎薄膜，可用作农膜、重包装膜、复合薄膜及一般包装膜。挤出制品有各种工业用、农业用管材，电线、电缆包覆物，保护和绝缘涂层等。旋转成形制品主要用作各种工业用储槽，化学、化工容器等。

LLDPE 不宜采用 LDPE 的加工设备，最好采用长径比短、螺槽深的 HDPE 类型螺杆，改进口模（如加大模唇）和冷却片环，设计挤出温度约为 160～230℃。为改善制品透明性，在挤出工艺上还可采用相应措施。

国内 LLDPE 的主要生产厂家有大庆石化总厂塑料厂、山东齐鲁石化公司塑料厂、辽宁盘锦乙烯工业公司、兰州石化公司石油化工厂、辽宁抚顺石化公司化工厂、天津联合化学有限公司、新疆独山子乙烯化工厂、广东茂名石化公司、吉林化学工业公司、广州石化总厂、河南中原石化联合公司、广东惠州乙烯工程、巴陵乙烯工程等。到 2000 年，LLDPE 的年总产量 120 万吨。表 2.2-24～表 2.2-26 给出了部分国内外厂家 LLDPE 的牌号、性能与用途。

表 2.2-24 茂名石化公司 LLDPE 的牌号、性能与用途

主要物性	DFDA-7144	DFDA-7042	DFDA-7047	DFDA-7066	DFDA-9906	DFDA-9907
密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.924±0.003	0.918	0.918	0.925	0.918	0.918
MFR/g·$(10\ min)^{-1}$	20±3	2.0	1.0	0.8	2.0	2.0
拉伸屈服强度/MPa≥	7.5	8	11/10	9	8.0	8.0
拉伸断裂强度/MPa≥	11.5	12	40/32	20	12	10
雾度/%≤		13	11	15	—	—
开口性		一般	一般	一般	较好	很好
用途	家用器皿、易拉罐头、玩具、等注塑件	农膜、包装膜、农用管	农地膜、微膜、包装膜	高强度薄膜	日用包装膜	日用包装膜

表 2.2-25 大庆石化分公司 LLDPE 的牌号、性能与用途

类别	牌号	性能与用途
吹塑料	DFDA-7042	适于制作薄膜，主要用于生产商品包装袋，轻包装袋，覆盖地膜等
	DFDA-7043	适于制作轻包装袋，覆盖地膜等
	DFDA-7047	适于制作各种薄膜，如农膜、商品包装袋、重包装和液体包装袋，具有优良的抗张冲击、断裂强度
	DFDA-7081	具有优良的透明度，适于制作高透明度薄膜
挤塑料	DFDA-7510 DFDA-6080 DFDA-7340	易于成形，具有优良的耐应力开裂性、刚性和抗冲强度，适于制作挤压式瓶、挤塑瓶、水管和挤压薄膜
	DFDA-7540	具有优良的耐寒性，耐环境应力性和刚性，抗冲强度、撕裂强度高，耐磨，适于制作电线，电缆和绝缘材料
注塑料	DNDA-7144 DNDA-7147 DNDA-1077	刚性好，强度和抗抗冲强度优良，不易变形，适于制作家庭生产用品、气密性容器盖、汽车零部件和屋面板、装饰材料等
旋塑料	DNDA-7145 DNDA-7146 DNDB-7143	耐应力开裂性、刚性好，抗张、抗抗冲强度高，加工温度范围宽，适于制造农药和化学品容器、槽车、罐等

表 2.2-26 国外公司部分 LLDPE 牌号与性能

生产厂家	牌号	密度/g·cm^{-3}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	用途
美国 Dow Chemical	2032A	0.926	2	薄膜
	2037A	0.935	2.5	挤出平膜管膜
	2038A	0.935	1.0	薄膜
	2042A	0.93	1.0	挤出管膜
	2045	0.92	1.0	薄膜、吹膜
	2045A	0.92	1.0	薄膜、透明
	2045.02	0.92	1.0	薄膜、爽滑剂
	2047	0.917	2.3	薄膜、平膜
	2035	0.919	6.0	薄膜、平膜
	2042	0.93	1.0	薄膜、吹膜
	2032	0.926	2.0	薄膜、平膜
	2049	0.926	1.0	薄膜、吹膜
	2049A	0.926	1.0	薄膜、透明
	2050	0.921	1.1	重包装膜
	2050A	0.921	1.1	重包装膜
	2056	0.92	1.0	薄膜
	2056A	0.92	1.0	薄膜
	2101	0.924	1.6	薄膜
	4000	0.913	3.3	薄膜
	4001	0.912	1.0	薄膜
	1047	0.917	2.3	薄膜
	2021		1.0	薄膜
	2022		1.0	薄膜
	2039		1.5	薄膜
	2070		1.0	薄膜
	2071		0.85	重包装膜
	2073		0.75	重包装膜
	X061500.38	0.935	1.0	薄膜、吹膜
	X061500.37	0.935	2.5	薄膜、平膜
	X061500.45	0.935	1.0	薄膜
	X061500.49	0.926	1.0	薄膜
	X061500.96	0.935	4.0	薄膜
	X061508.00	0.92	0.85	薄膜
	X061512.08	0.905	0.3	薄膜
	X061500.52	0.92	25.0	薄膜
	X061500.53	0.935	40.0	薄膜

续表 2.2-26

生产厂家	牌号	密度/g·cm^{-3}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	用途
美国 Dow Chemical	X061500.64	0.925	25.0	薄膜
	X061500.66	0.918	2.3	薄膜
	X061501.02	0.93	85.0	薄膜
	X061501.03	0.933	105.0	薄膜、滚塑
	X061508.03	0.92	5.1	薄膜
	2247A		2.3	薄膜
	4147	0.917	2.3	薄膜
	4188	0.917	3.3	薄膜
	2100	0.924	1.6	重包装膜

1.5.5 超高分子量聚乙烯

UHMWPE 具有突出的韧性、耐磨性、低摩擦系数和自润滑性，优良的耐应力开裂性，耐高温蠕变性和耐低温性，即使在 -270℃也可使用，力学性能、化学稳定性和电性能都很好。表 2.2-27 为 UHMWPE 常用性能指标。表 2.2-28 给出了 UHMWPE 与各类聚乙烯性能的比较。表 2.2-29 为分子量对超高分子量聚乙烯性能的影响。表 2.2-30 为超高分子量聚乙烯与其他工程塑料性能比较。

表 2.2-27 UHMWPE 常用性能指标

分类	项目	UHMWPE	ASTM 试验方法
物理性能	相对分子质量	200 万	D2857
	密度/g·cm^{-3}	0.935	D1505
	粉料密度/g·cm^{-3}	0.46	D392
	平均粒度/μm	100 ~ 200	
力学性能	断裂强度/MPa	40 ~ 45	D638
	断裂伸长率/%	300 ~ 400	D638
	弯曲模量/MPa	600	D747
	冲强度/kJ·m^{-2}	> 140	D250
	硬度 HRM	40 ~ 60	D747
	磨损量/mg·(1 000 次)$^{-1}$	70	D1175
热性能	熔点/℃	136	D2117
	热变形温度/℃	85	D648
	线膨胀系数/$10^{-4}K^{-1}$	1.5 ~ 2.5	D696
	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	8.5	D177
电性能	体积电阻率	10	D257
	击穿电压/kV·mm^{-1}	50	D149
	介电常数（1 MHz）	2.3	D150

表 2.2-28 UHMWPE 与各类聚乙烯性能的比较

性能		低、中密度聚乙烯		高密度聚乙烯			超高分子量聚乙烯
					共聚		
		支化	线型	均聚	中低分子量	高分子量	
加工性能	熔融温度/℃	106 ~ 115	122 ~ 124	130 ~ 137	125 ~ 132	125 ~ 133	125 ~ 135
	加工温度范围/℃						

续表 2.2-28

性能		低、中密度聚乙烯		高密度聚乙烯			超高分子量聚乙烯
		支化	线型	均聚	共聚		
					中低分子量	高分子量	
加工性能	压缩模塑						204 ~ 260
	注塑	149 ~ 232	177 ~ 260	177 ~ 260	190 ~ 260	190 ~ 260	
	挤塑	121 ~ 232	232 ~ 315	177 ~ 274	149 ~ 260	190 ~ 246	
	压缩比	1.8 ~ 3.6		2	2		
	模塑线型收缩/m·m^{-1}	0.0015 ~ 0.0050	0.0015 ~ 0.040	0.0012 ~ 0.040	0.015 ~ 0.040	0.040	
机械性能	拉伸强度/MPa	8.28 ~ 31.4	13.1 ~ 27.6	26.2 ~ 33.1	20.7 ~ 44.9	17.3 ~ 29.7	38.6
	伸长率/%	100 ~ 650	100 ~ 950	10 ~ 1 200	10 ~ 1 200	170 ~ 800	420 ~ 525
	屈服强度/MPa	8.97 ~ 14.5	9.7 ~ 19.3	22.1 ~ 27.6	17.9 ~ 29.0	19.3 ~ 26.9	21.4 ~ 27.6
	压缩强度/MPa	18.6 ~ 24.8	18.6 ~ 24.8				
	硬度		D44 ~ 50	D66 ~ 72	D68 ~ 70	D63 ~ 65	R50
热性能	比热容/J·(g·K)$^{-1}$	2.3			2.3		
	连续耐热温度/℃	82 ~ 121		121			
	线胀系数 $10^{-4}K^{-1}$	100 ~ 200		59 ~ 110	70 ~ 110	70 ~ 110	
电性能	体积电阻系数 (50%RH, 23℃) /Ω·cm	> 10^{16}		> 10^{16}			> 10^{16}
	介电强度（短期）(0.003 m后) /kV·cm^{-1}	177 ~ 394		177 ~ 197			279
	介电强度（连续）(0.003 m后) /kV·cm^{-1}	165 ~ 276		173 ~ 236			268
	介电常数 1 MHz	2.25 ~ 2.35		2.30 ~ 2.35			
光学性能	折射率 n_D^{25}	1.51 ~ 1.52		1.54			
	透明度	透明到不透明		透明到不透明			透明到不透明
	透射比/%	0 ~ 80					0 ~ 40
	强度/%	4 ~ 50		10 ~ 50			
	相对密度	0.917 ~ 0.932	0.918 ~ 0.935	0.952 ~ 0.965	0.939 ~ 0.960	0.947 ~ 0.955	0.94
	吸水性	< 1		< 0.01 < 0.01 < 0.01			
	可燃性	1.00 ~ 1.04		1.00 ~ 1.04			
	日光效应	未保护材料迅速开裂		未保护材料迅速开裂			
	弱酸效应	很好的抵抗效应					
	强酸效应	受氧化性酸缓慢侵蚀					
	弱碱效应	很好的抵抗性能					
	强碱效应	很好的抵抗性能					
	有机溶剂效应	低于 80℃有抵抗性					

表 2.2-29 分子量对超高分子量聚乙烯性能的影响

性能	ASTM 试样方法	数值		
相对分子质量		1.5×10^6	2.8×10^6	7.5×10^6
结晶熔点/℃		134	134	134
相对密度	D792-66	0.940	0.935	0.930
拉伸强度/MPa	D683-68	38.5	38.6	41.4
屈服强度/MPa	D683-68	21.4	21.4	20.7
极限伸长率/%	D683-68	525	450	200
洛氏硬度 R	D785-65	50	50	50
脆性温度/℃	D746-64	< -70	< -70	< -70

续表 2.2-29

性能	ASTM 试样方法	数值		
静摩擦系数		0.11	0.11	
耐磨性/mg·(1 000 次)$^{-1}$	D4044-56	0.013	0.000 8	
介电常数 100 Hz	D150-68	2.34	2.34	2.34
10^4 Hz		2.30	2.30	2.30
介电损耗 100 Hz	D150-68	0.000 3	0.000 3	0.000 3
10^4 Hz		0.000 2	0.000 2	0.000 2
吸水率/%	D670-63	微量	微量	<0.01
燃烧速率	D635-68	很慢	很慢	很慢

表 2.2-30 超高分子量聚乙烯与其他工程塑料的性能比较

性能	ASTM 试样方法	UHMWPE	高冲击 ABS	PA66	PC	PET	氟树脂
平均分子量(黏度法)/10^4	D2857	200					
密度/g·cm^{-3}	D1505	0.935	1.03	1.14	1.2	1.4	2.16
表观密度/g·cm^{-3}	D932	0.45					
平均粒径/μm		100					
屈服应力/MPa	D538	21.57					
断裂应力/MPa	D538	39.23	24.5~42.2	61.8~82.4	54.9~65.7	68.6	13.7~34.3
断裂伸长率/%	D538	350	5~60	60~300	100~130	75	200~400
弯曲弹性模量/MPa	D747	588	981	2 942	1 667		4 903
抗冲强度/kJ·m^{-1}	D250	>1.37	0.16~0.43	0.06~0.11	0.70~0.93	0.08~0.13	0.16
洛氏硬度	D747	40	85~109	85~120	118	120	
磨损量/mg·(1 000 次)$^{-1}$	D1175	70	770	175	280	210	250
熔点/℃	D2117	136		255	240	166	
软化温度/℃	D1525	134					
热变形温度(0.45 MPa)/℃	D648	85	96~108	182~244	132~144	170	121
线胀系数/(10^{-4}K^{-1})	D696	2.0	0.95~1.3	0.8	0.66	0.81	1.0
热导率/W/(m·K)$^{-1}$	D177	0.36	0.19~0.33	0.24	0.19	0.23	0.25
体积电阻系数/Ω·cm	D257	$10^{17\sim18}$	$10^{15\sim16}$	$10^{14\sim15}$	10^{16}	10^{15}	$>10^{12}$
击穿电压/kV·mm^{-1}	D149	50	14~20	15~19	16	15	20
介电常数	D150	2.3	2.4~3.8	3.4~3.6	2.96	3.7	>2.1
吸水率/%	D570	<0.01	0.20~0.45	1.5	0.15	0.25	>0.01

超高分子量聚乙烯的黏度高达 10^8 Pa·s，流动性极差。UHMWPE物料在螺杆上的运动近似为固体输送、移动过程，即“粉末-半固体-高黏弹体”的变化过程，是典型的“塞流”输送机理，没有自由流动的黏流态。实验研究表明，普通聚乙烯熔融时呈黏流态，从口模挤出后立即下垂，而熔融的UHMWPE，从高温口模挤出时具有一定的“熔融刚度”，并不是马上下垂，而是呈半透明固体状水平向偏下方向前移动，表现为高黏弹态。UHMWPE摩擦因数很低。在剪切速率很低（$10^{-2}s^{-1}$）时，UHMWPE就可能产生熔体破裂现象（普通聚乙烯的挤出临界剪切速率为 10^2s^{-1}），挤出加工时常会遇到由于熔体破裂而引起的裂纹现象。成形温度范围窄，易氧化降解。因此要用加工普通聚乙烯的设备加工 UHMWPE，需要对其进行流动改性。流动改性主要集中在两个方面，一是将UHMWPE和中、低分子量聚乙烯等高流动性树脂共混；另一种方法是加入流动改性剂，以降低其熔融黏度，改善其加工性能，使之能在普通挤出机和注射机上加工。

为了提高 UHMWPE 某些性能、降低成本，常常向基体中加入某些填料，常用的填料包括玻璃纤维、玻璃微珠、碳纤维、聚四氟乙烯和滑石粉等，它们对 UHMWPE 性能的影响如表 2.2-31 所示。

表 2.2-31 填料对 UHMWPE 力学性能的影响

性能 / 含量 / 填料种类	硬度（HRM）						冲击韧度/kJ·m^{-2}						拉伸强度/MPa					
	0	5	10	15	20	25	0	5	10	15	20	25	0	5	10	15	20	25
玻璃微珠	38	45	54	52	60	70	130	120	110	100	70	30	38	28	19	17	16.4	15.6
玻璃纤维	38	48	56	60	63	64	130	120	105	90	75	45	38	32	26	24	20	16.3
碳纤维	38	48	56	58	60	66	130	125	120	110	80	50	38	27	17	15	14	13
聚四氟乙烯	38	38	37	36	34	32	130	120	100	80	70	60	38	36	31	25	22	20
滑石粉	38	46	56	36	62	68	130	120	100	70	40	10	38	29	20	17.5	15	14

UHMWPE主要用作耐摩擦和抗冲击的机械零、部件，代替部分钢材和其他耐磨材料，如纺织工业中的投梭器、梭子，机械工业中的传动部件、齿轮、泵叶轮、泵部件、轴承衬瓦、轴套、导轨、滑道衬垫、压缩机气管活接头、栓塞等。化学、造纸、食品、采矿等工业中也都有应用。此外还可制造人体关节，体育器械、特种薄膜，大型容器罐、异型管材、板材，在宇航、原子能、船舶、军工及低温工程等方面应用也受到重视。

UHMWPE主要加工方法有三种：压制-烧结法、挤压成形法和注塑成形法。目前国际上 UHMWPE 的加工方法 60% 是压制成形法，35% 是柱塞挤出法，1% 是注射法。近年来发展了双螺杆及柱塞式挤出机的挤出成形、注射成形、连续薄板（sheet）成形、热冲压成形等新型加工方法，但应用还不够广泛。

压制成形是 UHMWPE 的主要成形方法。压制成形又包括三种，即：压制烧结法、自由烧结法、高速混合压制。

压制烧结法，又称模压法，是将树脂装在模具中，用加热、加压的方法，制成一定形状的制品。压制烧结法的优点是制品的密度高，尺寸稳定，树脂热降解小，适于大尺寸的制品好的坯料易进行车、铣、刨、锯等机械加工，缺点是生产效率低，成本高。

自由烧结法就是在常温下将 UHMWPE 粉末放入模具中压制成毛坯，然后放入热炉中烧结成制品，根据需要，还可对熔融毛坯再进行一次压制成形。采用自由烧结法制取的制品，其抗张强度及伸长率与粉料的颗粒直径大小及分布有关。

高速混合压制是以超高速混合机作为熔融装置，配以压机或柱塞式挤出机加工 UHMWPE 粉料。这种混合机主要是靠叶片的高速旋转使粉料在混合室里充分发生碰撞。通过碰撞产生的热使 UHMWPE 粉料熔化。其熔融效率很高，在几秒钟内就可使物料温度达到 162～218℃，无需外热源，并配有先进的温度检测系统，只要达到熔融温度就可自由排料。由于无剪切作用，所以无剪切降解发生。这种方法的优点是大大节省能源，缩短了加工时间，且产品具有良好的力学性能。

由于 UHMWPE 的熔体黏度极高，对热剪切相当敏感，用常规的螺杆挤出机根本无法挤出，一般采用逆向旋转双螺杆挤出机或柱塞式挤出机。在挤出成形中，目前认为单螺杆挤出技术是最有应用价值的，在这里，单螺杆挤出机不同于普通的单螺杆挤出机。

单螺杆注塑成形的工艺关键主要是通过高速剪切使物料分割为均匀粉末而充满模腔，这是与注塑一般塑料所不同的地方，要达到高剪切的目的就要控制好注射压力和注射速度。注塑工艺条件为：树脂温度 180～220℃；注塑压力 120 MPa 以上（高压），30.0～50 MPa（低压），螺杆转速 40～60 r/min；螺杆背压 10.0～15.0 MPa；模具温度 85～110℃。

UHMWPE还有一些其他加工方法，如悬浮纺丝、制膜等。将半成品加工的方法有冲压成形、锻压成形、焊接成形等。

表 2.2-32～表 2.2-34 给出了部分厂家 UHMWPE 的牌号与特性。

表 2.2-32 三井油化 UHMWPE 的牌号与特性

性能	ASTM 试样方法	145M	240M	340M
平均分子量/10^4		70	200	300
密度/g·cm^{-3}	D1505	0.935	0.935	0.930
表观密度/g·cm^{-3}	D932	0.5	0.45	0.45
屈服应力/MPa	D538	24.5	21.6	21.6
断裂应力/MPa	D538	34.3	39.2	49.0
断裂伸长率/%	D538	500	400	250
缺口冲击强度/kJ·m^{-1}	D250	不破坏	不破坏	不破坏
邵氏硬度	D2 240	66	66	66
熔点/℃	偏光显微镜	136	136	136
维卡软化温度/℃	D1525	134	134	134
热变形温度（0.45 MPa）/℃	D648	85	85	85
平均线胀系数/10^{-4}K^{-1}		1.5	1.5	1.5
热导率/W·（m·K）$^{-1}$	D177	0.356	0.356	0.356

续表 2.2-32

性能	ASTM试样方法	145M	240M	340M
击穿电压/kV·mm^{-1}	D149	50	50	50
介电常数	D150	2.3	2.3	2.3
介电损耗	D150	$(2\sim3)\times10^{-4}$	$(2\sim3)\times10^{-4}$	$(2\sim3)\times10^{-4}$

表 2.2-33 赫格里斯公司 UHMWPE 产品性能

牌号	密度/g·cm^{-3}	表观密度/g·cm^{-3}	平均粒径/μm	相对分子质量/10^4	结晶度/%	表面积/m^2·g^{-1}
1900A	0.955	0.34	250	2.3	68	
1900B	0.964	0.35	300	5.1	72	
1900C	0.945	0.35	330	4.0	64	0.4

表 2.2-34 赫斯特公司 UHMWPE 产品特性

牌号	性能	加工方法
GUR412	性质搭配佳，平均相对分子质量约400万	压缩
GUR422	性质搭配佳，平均相对分子质量约400万，含挤压热稳定剂	压缩
GUR432	性质搭配佳，平均相对分子质量约400万	挤压
GUR212	性质搭配佳，平均相对分子质量约450，平均密度较低	适宜掺混大量填料
GUR403	无添加剂，平均相对分子质量约450万	薄膜
GUR413	含抗腐蚀剂，平均相对分子质量约450万	压模
GUR415	耐磨、缺口抗冲强度较低，平均相对分子质量约600万	冲压形体

1.5.6 接枝聚乙烯

接枝反应实施方法主要有溶液法、熔融法、固相法以及辐射接枝法等。

溶液法使用甲苯、二甲苯、氯苯等作为反应介质在液相中进行。PE、单体、引发剂全部溶解在反应介质中，体系为均相，介质的极性相对单体的链转移常数对接枝反应影响很大。

固相法将PE粉末直接与单体、引发剂、界面活性剂等接触反应。与传统实施方法相比，固相法具有反应温度适宜、常压、基本保持聚合物固有物性，无需回收溶剂，后处理简单，高效节能等优点。

熔融法中，在熔融状态下，通过引发剂热分解产生自由基，从而引发大分子链产生自由基，在接枝单体的存在下发生自由基共聚反应，然后在聚合物大分子链上接枝侧链。

辐射接枝表面改性包括γ射线、β射线、电子束等辐照方法，其原理是利用聚合物被辐照后产生游离基，游离基再与其他单体生成接枝聚合反应，而达到表面改性的目的。辐射接枝改性方法有：共辐照法、预辐照法、过氧化物法。接枝后材料的亲水性、电性能和拉伸强度相应提高，伸长率降低。

在诸多聚合物表面改性技术中，紫外线接枝聚合突出的特点是长波紫外线不为聚合物所吸收，却能被光引发剂吸收而引发反应，既可达到表面改性的目的，又不影响材料本体，但实现工业化尚有差距，其中之一是液相表面接技反应均采用有机物（如丙酮）作为溶剂，不仅增加成本，而且污染环境。

1.5.7 茂金属聚乙烯

茂金属聚乙烯（mPE）是茂金属聚烯烃中工业化应用最快的品种。1991年，Exxon化学公司采用单活性中心催化技术（SCC）在1.5万吨装置上首次聚合出m-LLDPE，产品分子量高而且分布窄、支链少而短、密度低、纯度高、透明度好、抗污染能力强。产品强度高、韧性好、耐穿刺能力强、没有晶点。与Ziegler-Natta催化聚乙烯相比，茂金属短链支化聚乙烯，具有分子量控制更准确、分子量分布更狭窄、支链含量分布更均匀的特点，在工业界被称为“均匀性”聚合物。这一方面有利于提高mPE树脂及其制品的力学性能，另一方面却导致mPE树脂的加工性能有所下降。

茂金属聚乙烯因分子量分布较窄，导致材料在高剪切速率下的物料变稀行为减弱以及熔体强度降低，故加工性能较差。例如，Exxon公司发现Exceed级和Exact级的茂金属聚乙烯在典型的吹膜挤压下具有更高的黏度，对螺杆产生更大的剪切力，因此，要求降低料筒温度，对扭矩和电机载荷要求提高了5%～15%，并且稍微降低了熔融强度和气泡的稳定性。

茂金属聚乙烯加工中的主要问题有：挤压系统驱动机构和齿轮箱容易过载，在获得所需的生产速度前，就已经达到满负荷；熔化速度比较快、熔点较低、熔体强度较差以及黏度较高导致生产效率较低；较高的压力可能对挤压系统的压力敏感元件，例如转子密封，产生不利的影响；造成换网器泄露以及止推轴承寿命缩短；吹塑加工过程中，通过提高螺杆速度增加产量时，会降低气泡稳定性；其他问题，比如在辊上产生压斑，剪切产生热量增加，因而要求降低机筒和模具温度等。

有研究通过使mPE与普通的LDPE的混用，方法简单有效，避免了m-LLDPE分子量分布窄、加工难的缺点，也弥补了传统薄膜力学性能不足的欠缺，可以获得降低成本和提高性能的双重目的。

也可通过催化剂的改进和聚合工艺来改进加工性能。例如，Dow化学公司推出Insite工艺，应用了限定几何构型单中心（CGSC）催化技术，保留了SCC技术中窄分子量分布，引进了长支链结构，改善了加工性，以辛烯为共聚单体开发了商品名为Affinity和Engage两个系列产品。前者辛烯含量为10%～20%，属塑性体，称为POP，产品韧性好、透明度高、热封温度高、气味小、易加工，主要用于包装领域。后者的辛烯含量为20%～30%，属弹性体，其综合性能优良，可与乙丙橡胶、EVA、SBS等媲美，主要用于电线、电缆、汽车部件、织物涂层、增韧剂等。最近的研究表明，可以通过引入长支链或三元共聚的方法改善茂金属聚乙烯的加工性能，通过改变茂金属催化剂与Ziegler-Natta催化剂混合，调节其混合比，得到能满足成形加工和产品性能要求的具有不同分子量分布的树脂产品。另外，还可以通过分子设计来获得加工性能良好的茂金属聚乙烯，其出发点是通过分子结构的变化来引起结晶度的改变，从而得到所需的性能。如：通过分子

设计获得长链支化LDPE，具有不同种类、数量、分布取代基的无规PP或嵌段PP等性能不同的聚烯烃。

通过成形加工新技术的研究，改进现有通用的设备或开发适合茂金属聚乙烯树脂加工的新装备、新工艺和新方法。从报道来看，目前开发出的专门性的新设备与新方法还不多，而且大部分是侧重于改进通用设备。例如，Exxon化学公司推出的低剪切屏障型螺杆，Dow化学公司推出的高长径比（$L/D=30:1$）渐变型单螺杆均取得了一定的应用效果。

mPE可以在PE和LLDPE的加工设备上进行加工，采用较高的温度，有助于mPE熔体黏度的下降。mPE也可在高速下加工，和LLDPE一样，高剪切力有助于mPE熔体黏度的下降。mPE熔体强度大，不易发生熔体破裂，吹膜时吹胀比和牵引比均比普通PE大，吹胀比可达4～6。挤出流延或吹胀薄膜的熔体温度可达210～250℃。共挤出薄膜时，mPE的熔体温度可高达288～315℃。高温有利于mPE熔体黏度下降和mPE熔体界面间黏结力提高。

mPE可以挤出吹膜、挤出流延、共挤复合、注射成形等生产加工。主要用途包括包装用薄膜、拉伸缠绕膜、收缩膜、重荷包装膜、液体包装膜以及复合膜中的热封内层膜、农膜；可注射成形各种包装材料容器、瓶。

1.5.8 交联聚乙烯

交联改性是指在聚合物大分子链间形成了化学共价键以取代原来的范德瓦耳斯力，由此改善诸如热变形、耐磨性、黏性形变、耐化学药品性及ESCR等一系列物理化学性能。交联方法有辐射交联和化学交联，后者包括化学交联包括过氧化物交联和有机硅交联。化学交联效率均与PE的分子结构有关，PE相对分子质量越大，结晶度越小，支化度越多交联度越高。

辐射交联的交联反应和交联度随辐照剂量和温度的增加而增大。当辐照剂量达到一定程度时，分子交联的同时又会引起分子链的断裂或分子量降低的降解反应。一般认为辐照最适宜的剂量为258 C/kg，温度以50℃左右为好。交联PE耐热性、耐应力开裂性都有所提高，硬度与拉伸强度也有增大，但断裂伸长率下降。交联PE具有一定程度的热固性，受热不易熔化，故不能用一般方法成形，所以工业上多将未交联的PE，先成形为一定形状的制品后，再进行辐照，即得交联PE制品。辐照交联技术具有生产工艺简单，操作容易控制，生产效率高，产品的化学纯净度高，PE交联度高，交联均匀，无助剂残留等优点。表2.2-35给出了辐射交联PE的性能。

表 2.2-35 辐射交联 PE 的性能

项目	热收缩套管		热收缩薄膜	
	指标	实测	指标	实测
密度/g·cm^{-3}	0.92～0.94	0.92	0.91～0.92	0.91
凝胶率/%	≥50	79	50左右	71
拉伸强度/MPa	≥15	19.7	≥13	21.7
断裂伸长率/%	≥300	408	≥300	396
维卡软化点/℃	≥90	99	≥90	98
体积电阻率/Ω·cm	≥1×10^{12}	4.7×10^{15}	≥1×10^{13}	9.8×10^{15}
表面电阻率/Ω	≥1×10^{12}	5.5×10^{-4}	≥1×10^{12}	5.3×10^{13}
介电强度/kV·mm^{-1}	≥20	32	≥40	31
耐环境应力开裂性/h		300不开裂		
纵向收缩率/%	20左右	23		

过氧化物交联是将PE与适当有机过氧化合物一起混炼，过氧化物受热分解产生游离基，这些高活性游离基攻击PE并从中夺取氢原子，使之形成新的游离基，两个或两个以上的大分子游离基相互结合生成交联PE。常用过氧化物除DCP外，还有二叔丁基过氧化物等。其共同作用方法是PE与有机过氧化物共混，加热至过氧化物的分解温度以上引发PE交联。但过氧化物交联过程不易控制，制品质量较难得到保证。在常用过氧化物中，就LDPE而言，由于熔融温度较低，故多采用分解温度较低的交联剂，如过氧化二异丙苯。而对HDPE则常选用二叔丁基过氧化物或2，5-二甲基-2，5-二（叔丁基过氧化）己烷等交联剂。表2.2-36给出了有机过氧化物交联HDPE的性能。

表 2.2-36 有机过氧化物交联 HDPE 的性能

（HDPE 100份，炭黑55份，有机过氧化物2份）

项目		指标
密度/g·cm^{-3}		1.27
拉伸强度/MPa	室温	32～33
	100℃	14
断裂伸长率/%		46
邵氏硬度 D		78
缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}		29.4
耐应力开裂性 F_{50}/h		>1 000

硅烷交联PE技术目前获得了广泛的应用。现在工业上硅烷交联PE主要有三种工艺方法：二步法生产工艺、一步法生产工艺和乙烯基硅烷共聚物工艺。其中乙烯基硅烷共聚物综合了二步法和一步法的许多优点，具有更大的优势。但是三种工艺中的交联反应都是通过把混合有硅烷醇缩合催化剂的硅烷改性PE浸泡于温水或水蒸气中完成的，交联所需水分是从外界扩散进来的。由于PE是非极性材料，水扩散较慢，致使交联速度非常慢，且制品越厚，交联所需时间越长。交联后，电气性能、力学性能、耐热性能、耐化学药品性能、ESCR得到很大程度的提高，拓宽了其应用范围。

硅烷交联PE的作用原理是通过游离引发剂（如过氧化物）的作用，将硅烷的乙烯基与PE接枝，从而生成含有三烷氧基硅酯基体的聚合物，经水解后生成硅醇基，通过硅醇基的缩聚反应交联而生成交联PE。不同烷氧基硅烷在接枝、交联性能上存在较大差异；接枝反应的活性与烷氧取代基的空间位阻效应和电子效应有关；交联反应的速率与烷氧基的水解缩合反应能力有关，而交联程度是取决于硅烷的接枝率。

表2.2-37给出了日本硅烷交联PE的性能。

表 2.2-37 日本硅烷交联 PE 的性能

项目	普通制品	吹塑制品
密度/g·cm^{-3}	0.93	0.95
凝胶成分比率/%	80	80
拉伸强度/MPa	16	25
断裂伸长率/%	300	330
弯曲弹性模量/MPa	260	1 000
维卡软化点/℃	95	
介电常数（1 MHz）	2.3	
体积电阻率/Ω·cm	8×10^{16}	
MFR/g·（10 min）$^{-1}$	1.3	0.2

化学交联PE产品的生产过程分为混炼、成形及交联。

首先将PE和过氧化物、防老剂、填料等一起混炼，制得含有少量交联的混炼料，然后将混炼料成形为一定形状的坯件，最后将坯件进行交联处理，即得交联PE制品。这三道工序可一步完成，也可分两步完成。但无论一步或两步法，在成形之前，需要将各组分预混合，初步均匀后，在高于PE熔融温度而又低于过氧化物分解温度的条件下混炼。经辊压、成片，再切粒或将预混合的粉料，在挤出机中熔融后挤出切粒，即可得到交联PE。这种可交联PE只有少部分交联，具有较好的可塑性，然后在成形后才提高温度，使交联剂分解引发PE充分交联。交联后的PE制品，质地坚硬表面光滑，耐热性、耐老化性和耐环境应力开裂性都有一定提高。如果交联密度不高，即交联点的间距大，也可成为具有一定弹性的类似于橡胶的制品。

交联PE可用于军用器械如火箭、导弹、战车、电机、变压器等所需要的耐高压、高频、耐热的绝缘材料及电线电缆包覆物；用于自线、通信电缆、电力电缆接头的绝缘护套，化工管道焊接接头的外防腐护套、电器元件的绝缘护套等方面的热收缩管；用于高压潜水电机主绝缘、增绕绝缘用的电力电缆接头等方面的热收缩膜；各种耐热管材、耐热软管、泡沫塑料，耐腐蚀的化学设备衬里、部件及容器，阻燃建筑材料与器件。

1.5.9 氯化聚乙烯

以不同密度的PE为原料，通过溶液法、悬浮法和固相法等氯化方法，可以合成不同氯含量的CPE，溶液法现在已很少用，比较经济而有效的方法是悬浮法。

具有工业价值的CPE氯含量（质量分数）为20%～70%，氯含量（质量分数）为30%～40%的CPE具有弹性体性质，经硫化后可作为特种橡胶。CPE由于氯原子的引入，破坏了PE的结晶性，也使PE分子带上极性，玻璃化转变温度 T_g 降低，但氯含量超过一定值时，T_g 又随之增高。因此CPE的 T_g 与 T_m 可以比原来的PE高，也可比PE低。因此，影响CPE性能的因素有原PE的密度，分子链结构、相对分子质量及氯化工艺与条件等。尽管氯含量相同，但氯化工艺不同，CPE的构型不一样，性能也有一定的差异，如表2.2-38所示。当其他条件相同时，CPE的性能随氯含量的增加软化温度增高，抗冲强度下降，由半弹性逐渐变为硬脆性物料。

表2.2-38 不同CPE的性能

性能	无规CPE	嵌段CPE	基体CPE
弯曲温度/℃	-32	太脆	—
密度/g·cm^{-3}	1.23	1.17	0.95
软化温度/℃	室温太软	115	120
断裂伸长率/%	1 600	~1	—
拉伸强度/MPa	0.1	7.28	1.38
苯中溶解性	溶解	不溶	不溶

CPE加工性能良好，可用一般挤出、注塑方法成形。也可以二次加工。低氯含量的CPE也可用旋转模塑、吹塑和注射成形。CPE与PVC的共混物，可用加工PVC的设备进行各种成形加工，其制品的抗冲击性有较大的提高。CPE作主体材料的应用适于制造耐油、耐屈折、耐臭氧和耐氟里昂性能的胶管，作性能优良的电线自缆包覆材料；作仿皮鞋底等。

CPE多用于橡胶和塑料的改性，也可采用CPE作增容剂。与CPE并用的橡胶有天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶等，它可提高橡胶的耐油、耐候和耐臭氧特性；与CPE并用的塑料有PVC、PE、EVA和聚酰胺（PA）等，尤其是在阻燃制品中常用CPE对PVC和PE进行改性。与PVC并用，可提高PVC的耐寒性、改善低温抗冲强度与加工性；与PE并用，可赋予基材耐燃性，改善其印刷性和柔韧性。

国外氯化聚乙烯的最大市场是电线电缆护套和橡胶制品，而我国目前90%以上的氯化聚乙烯用于塑料改性，这种局面估计在一定时间还会存在。我国氯化聚乙烯橡胶的主要应用领域主要是电线电缆、胶管、胶带、防水卷材、模压汽车配件和工业制品等。

电线电缆是氯化聚乙烯的最大应用领域。近年来CM在胶管工业中的应用得到快速发展，主要用于汽车发动机周边的胶管，如耐热和耐油的液压转向器胶管，自动变速箱油冷却器胶管、吸气胶管和燃油胶管等。利用氯化聚乙烯的阻燃性生产矿用胶管。在耐油液压胶管以及编织（缠绕）或夹布风水胶管的外层胶中并用部分CM，不仅改善了胶管的耐臭氧性能（克服表面因弯曲而龟裂的现象）、改善外观质量，而且还改善了胶料的加工性能（不易焦烧、挤出速度快）及降低成本。

氯化聚乙烯橡胶具有优良的阻燃性，而且随着氯含量的增加而提高。通过阻燃配合，CM的氧指数可达40以上，与部分二烯烃橡胶并用，仍可达30～35。在橡胶型阻燃输送带中并用CM（例如NBR/PVC/CM）作覆盖胶均取得了好的效果。

氯化聚乙烯具有极优的耐臭氧老化性能和耐候性能，防水卷材使用15年未见龟裂。它与各种二烯烃橡胶并用可以改善后者的耐臭氧性，例如当SBB/CM并用比为60//40以及NB/CM并用比为50/50时，其耐臭氧老化性能达到氯丁橡胶的水平。因此氯化聚乙烯在国内广泛用于防水卷材。

表2.2-39和表2.2-40给出了部分厂家CPE的性能。

表2.2-39 吉林化学公司电石厂CPE的性能

项目	指标
外观	无色、半透明、无臭粉末
密度/g·cm^{-3}	1.14～1.18
黏度（ML1+4 100℃）	40～70（门尼黏度，大转子）
拉伸强度/MPa	16（硫化后）
收缩率/%	1.5
邵氏硬度D	65～70
耐热性	120℃，72 h
脆化温度/℃	-50～-60
电导率/S·m^{-1}	3×10^{-3}
耐磨性	好
耐应力开裂性	好

表2.2-40 国外一些厂家的CPE牌号与性能

生产厂家与商品名	牌号	拉伸强度/MPa	伸长率/%	软化温度/℃	含氯量/%	熔体黏度（190℃）/Pa·s	结晶熔点/℃	结晶度/%
ICI公司Haloflex	AG227	15	530	-14	27	1.6×10^4	160	
	AO227	10	520	-8	27	0.7×10^4	160	
	AO243	19	240	+17	43	0.5×10^4	160	

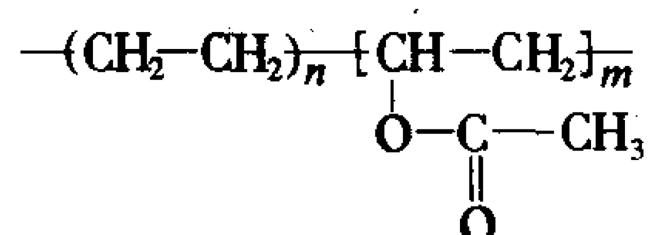
续表 2.2-40

生产厂家与商品名	牌号	拉伸强度/MPa	伸长率/%	软化温度/℃	含氯量/%	熔体黏度（190℃）/Pa·s	结晶熔点/℃	结晶度/%
Dow 化学公司 Dow-CPE	QX224316	10	120	-26	22	0.31×10^4	130	27.2
	QX224306	13.4	545	-20	40	1.2×10^4	130	1.7
	QX3014	14.5	625	-30	35	2.1×10^4	130	0.8
日本昭和电工 Elaslen	30A（非晶型）	6~10	550	-30~-35	30	1.21×10^4	130	2.0
	341A（非晶型）	8~9	550	-25~-30	35			
	401A（非晶型）	7~8	600	-20~-25	40	6.5×10^4	130	0
	451C（半晶型）	18~22	200~250	5~10	45	2.92×10^5	130	10.3
日本大阪曹达公司 Deisolac	P304	35	49	20	40	9.8×10^4	125	45.8
	U303	16	285	-12	30	0.8×10^4	98	21.1
	B315	9	550	-29	35	0.9×10^4	123	4.8

1.5.10　乙烯共聚物

乙烯醋酸乙烯共聚物（Ethylene Vinylacetate Copolymer，EVA）的生产可分别采用高压法、乳液法和溶液法，制取醋酸乙烯含量不同的EVA。

EVA是典型的无规共聚物，其结构式为：



在链中引入了极性的醋酸基团所组成的短支链，打乱了原来的结晶状态，致使结晶度降低，同时还增加了聚合物链之间的距离，使得EVA比PE更富有柔软性和弹性。EVA中因有羧基而形成空间障碍，使其结晶度和玻璃化转变温度与LDPE有较大差别，并影响了热稳定性、老化性能与其他物理机械性能。EVA中VA含量增加，其结晶度线性下降，同时密度和对水蒸气的渗透性增加，其刚性、维卡软化点下降，而对环境应力开裂性提高。EVA比PE具有更好的耐低温性能。

EVA的性能与VA含量和其分子量（或熔体流动速率）关系很大。当熔体流动速率一定，VA含量增高时，弹性、断裂伸长率、柔软性、相容性、透明性等均有所提高，VA含量降低时，则性能接近于PE，结晶度提高，刚性增大，强度、硬度、耐磨性、耐热性及电绝缘性能提高。若VA含量一定，熔体流动速率增加时，则相对分子质量降低，软化点下降、加工性和表面光泽改善，但强度有所降低；反之，随着熔体流动速率降低则分子量增大，冲击性能和耐应力开裂性能提高。

MFR同VA含量无关，只同分子量有关，VA含量升高，熔点和结晶度降低，VA含量19%~25%是半结晶聚合物，其熔点在85~70℃，VA含量超过40%结晶度为0（无定形聚合物）。玻璃化温度同VA含量无太大关系，均在-30~-25℃之间。硬度和弹性模量随VA含量升高而下降，还同MFR有关。维卡软化点随VA含量升高而迅速下降，且同MFR有明显关系，EVA同沥青完全相容，可提高沥青的刚性和抗冲击性。

EVA的热分解温度为250℃以上，成形加工时应以此为限，也可观察有无乙酸臭味和产生颜色变化程度加以判断。

EVA对气体和湿气的渗透性比LDPE高，不宜作抗渗透材料。EVA耐油、耐化学药品性比PE、PVC差，随VA含量的增加，这一倾向越明显。

EVA可采用一般热塑性塑料的成形方法和设备，加工温度比LDPE低20~30℃。注射成形中，由于EVA具有弹性，可制成类似橡胶的膜制品而不必经过硫化等工序，EVA易着色，制品色彩鲜艳，成形温度下限值以保持一定流动性为准，上限则防止EVA热分解。料温一般控制在170~200℃为宜；真空成形，EVA的真空成形制品光洁透明。所用成形设备与LPPE相似；挤出、压延成形，与PE、PVC所用设备类似。可采用压延贴胶、挤出涂覆、多层共挤出复合。挤出吹塑，挤出吹塑时物料的冷却必须给予特别考虑，牵引力也应轻些，否则开口性差，必要时要加滑爽剂。发泡成形，以EVA作泡沫塑料可通过调节发泡剂的量、能有效控制膨胀率。边角料能回收利用，且不需进行硫化，EVA泡沫塑料具有弹性好、质轻、强韧和收缩率低等特点。

EVA的用途很广，可用作收缩薄膜、重包装袋、可挠性电线、电缆护套，也常用于注塑和吹塑制品、热熔胶黏剂、各种板材纸张涂层、泡沫制品等。还可作为其他树脂的改性剂、石油降凝剂等，详见表 2.2-41。

表 2.2-42~表 2.2-44 给出了部分国内外厂家 EVA 的牌号、性能与用途。

表 2.2-41　EVA 树脂的主要用途

制品类型	用途
注塑制品	密封容器、罩盖、挡泥板、车座、玩具、冷气机壳保护器材、转盘等
中空制品	注射器、彩色罐头容器、浮子、折皱管、脚垫、药品容器、吸水管
挤出吹塑、共挤出复合制品	农用薄膜、伞品包装薄膜、人造革、建筑片材、轻包装复合薄膜绝缘用薄膜、重包装薄膜和热收缩薄膜
挤出制品	各种软管、电缆护套、冰箱填料、挡水板、医用导管
泡沫制品	鞋料、车轮胎、时装用模特、浮体、玩具车轮
胶黏剂、涂料（中、高 VAC 含量）	聚烯烃板、袋粘接、胶合板粘接、木材粘接、书本装订及封面涂层、包装纸袋及盒粘接、服装用热熔衬头、道路用快干涂料、色母料、钙塑材料、石油降凝剂、皮革棉毛涂层、毛毯背材涂层、热熔胶
与其他塑料掺和（低 VA 含量）	可与 HDPE、LDPE、PP、PVC 及各种橡胶等掺和改性、与氯乙烯接枝改性

表 2.2-42　上海石化公司 EVA 牌号与性能

项目	08-G-D022	08-G-D045	13-G-D022	13-G-D045
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	2.2	4.5	2.2	4.5
拉伸强度/MPa	8	8	8	8
断裂伸长率/%	600	600	600	600
VA 含量(质量分数)/%	7.5	7.5	12.5	12.5
用途	薄膜、收缩薄膜、家用电器、汽车零件、PVC 改性剂、纸张涂层、鞋料、发泡制品			

表 2.2-43　上海化工研究院 EVA 牌号与性能

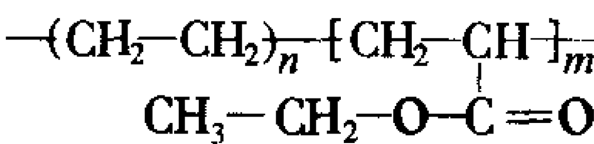
项目	测定方法	EVA14/5	EVA28/250
VA 含量(质量分数)/%	皂化法	14 ± 1	28 ± 2
MFR/g·（10 min）$^{-1}$	ASTM D1238—70	5.0 ± 2	200 ± 50
密度/g·cm^{-3}	ASTM D1505—68	0.935	0.942 ~ 0.947
拉伸断裂强度/MPa	ASTM 638—68	14 ~ 16	3 ~ 6
断裂伸长率/%	ASTM 638—68	650 ~ 700	300 ~ 600
维卡软化点/℃	ASTM D1525—70	63 ~ 64	34 ~ 36
熔点/℃	显微熔点仪法	85 ~ 93	62 ~ 75
脆化温度/℃	HG 2-165—65	< -70	-66
耐应力开裂性 F50/h	ASTM D1936—66	85	0.5

表 2.2-44　美国 EXXON 化学公司 EVA 牌号与性能

牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	VA 含量/%	密度/g·cm^{-3}	维卡软化点/℃	特性与用途
EVAflex45X	95	46	0.97	<40	甲苯溶解 45%
40Y	65	41	0.97	<40	甲苯溶解 35%
150	30	33	0.96	<40	甲苯溶解 25%
210	400	28	0.95	<40	
220	150	28	0.95	<40	
250	15	28	0.95	<40	甲苯溶解 5%
260	6	28	0.95	42	
310	400	25	0.95	<40	
360	2	25	0.95	54	相对分子质量 31 000
410	400	19	0.94	<40	相对分子质量 14 000
420	150	19	0.94	42	甲苯溶解 5%
450	15	19	0.94	59	
460	2.5	19	0.94	64	
550	15	14	0.93	66	
560	3.5	14	0.93	68	
Escorene LD261	7.5	4.5			涂覆
LD262	3.0	4.5			涂覆
LD107	6.5		0.922		复合膜
LD137	2.0		0.922		普通膜
LD311	0.5	5	0.926		重包装膜
LD312	1.0	4	0.927		透明膜
LD313	0.3	5	0.926		重包装膜
LD302	1.2	3	0.925		高透明膜
LD314	2.2	3	0.924		高冲击
LD700	2.5	18	0.942		共挤出
LD702	0.45	12	0.933		拉伸膜
LD703	1.5	18	0.942		共挤出
LD305	2.0	2	0.925		透明
LD306	2.0	5	0.926		透明
UL00909	9.0	9.4			挤出涂覆
UL00714	7.5	14			挤涂低温热封、共挤出

1.5.11　乙烯-丙烯酸乙酯共聚物

乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（Ethylene Ethylacrylate Copolymer, EEA）的结构式为：



EEA的生产可用高压法，用LDPE的生产设备和相似的生产流程，性能与EVA相近，但热稳定性较EVA好。EEA中丙烯酸乙酯（EA）的含量（质量分数）一般为 5% ~ 20%，EA 含量增加，共聚物的密度和柔软性随之增加。EEA具有良好的低温性和柔软性，有较大的填料收容性，优良的耐弯曲开裂及耐环境应力开裂性，较大的弹性，后两点是PE所不及的。EEA与有机过氧化物进行交联可提高耐热性、耐蠕变性、耐溶剂性。表 2.2-45 为 EEA 的物理性质。表 2.2-46 为EEA与软质PVC和LDPE性能的比较。表 2.2-47 为EEA与其他塑料耐化学性的比较。

表 2.2-45　乙烯-丙烯酸酯共聚树脂（EEA）物理性质

物理性能	丙烯酸含量（质量分数）/%							
	0	3.5	8	8	8	8	12	15
MFR/g·（10 min）$^{-1}$	5.5	11	2.5	5.5	9	41	10	30
密度/g·cm^{-3}	0.915 8	0.925 3	0.931 7	0.931 4	0.932 1	0.933 7	0.940 0	0.952 2
伸长率/%	560	660	560	660	670	670	610	
硬度	46	47	52	49	48	44	50	
维卡软化点/℃	93	86	87	85	82	70	80.5	

续表 2.2-45

物理性能	丙烯酸含量（质量分数）/%							
	0	3.5	8	8	8	8	12	15
低温脆化点/℃	-70	<-76	<-76	<-76	<-76	<-58	<-76	
抗环境应力龟裂/h								
50%	1	8	~1	3	1	500		
100%	1	500	500	336				

表 2.2-46　EEA 与软质 PVC 和 LDPE 性能的比较

项目		EEA	软质 PVC	LDPE
密度/$g\cdot cm^{-3}$		0.931	1.28	0.920
拉伸弹性模量/MPa		35	35	140
邵氏硬度	A	80	88	91
	D	35	42	43
回弹性/%		38	24	22
压缩永久变形/%				
23℃，10 d 后		41	67	53
70℃，22 h 后		83	56	70
拉伸强度/MPa		11	23	13
断裂伸长率/%		550	210	600
冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$				
23℃		420	360	330
-30℃		320	20	150
耐环境应力开裂性 F_{50}/h		>200	>200	>1
耐挠曲开裂性（23℃，50万次，裂缝长）/mm		3.96	6.35	破裂
静摩擦系数		0.75	1.25	0.5
动摩擦系数		0.75	1.10	0.3
MFR/g·$(10\ min)^{-1}$		6	0.2	2.0
维卡软化点/℃		61	60	88
脆化点（20%破坏）/℃		93	15	-80
脆化点/℃	20%破坏	93	15	-80
	50%破坏	105	-20	-95
介电强度/kV·mm	短时	22	16	22
	步级	18	14	20
体积电阻率/Ω·cm		2.4×10^{15}	2.9×10^{15}	1.7×10^{17}

表 2.2-47　EEA 与其他塑料耐化学性的比较

项目	EEA	EVA	软质 PVC	LDPE	热塑性聚氨酯
7 天后质量增加/%					
蒸馏水	0.03	0.05	0.2	0.01	1.0
10% NaOH	0.03	0.05	0.2	0.02	0.45
95% H_2SO_4	66	76	26	0.03	分解
95% HNO_3	10	16	5	0.2	分解

续表 2.2-47

项目	EEA	EVA	软质 PVC	LDPE	热塑性聚氨酯
洗涤剂	1.1	1.0	0.4	0.5	3.0
汽油	54	55	-3.0	16	2.6
马达油	4	2.5	-0.4	1	0.1
丁酮	15	18	溶解	3	210
二氯乙烯	160	280	250	80	22
四氯化碳	150	280	4.0	39	
透湿性/g·$(24\ h\cdot m^2)^{-1}$	23	33	20	7.5	121
透 O_2 性/mL·$(24\ h\cdot m^2)^{-1}$	837	2 077	620	2 279	2 480

EEA可采用一般热塑性塑料的成形方法。注射成形中，其脱模问题须重视，模具冷却并采用润滑剂。注射条件分别为：料筒温度205~315℃，料温205~285℃，模温不大于60℃。挤出EEA的挤出与LDPE相同，一般挤出机螺杆的 L/D 应大于 20，压缩比在 4 以上。如挤出管（片）材的参考工艺条件为：挤出温度120~150℃，机头温度 115~130℃，口模温度 115~130℃，机头压力约 17.5~14.0 MPa；吹塑推荐条件：料温 135~190℃，模温最高 50℃，空气压力 0.195~0.588 MPa。

表 2.2-48 是 EEA 加入填料后的性能。

表 2.2-48　EEA 加入填料后的性能

性能	EEA	70% EEA + 30% 石棉	70% EEA + 30% 偏硅酸钙	70% EEA + 30% 碳酸钙
MFR/g·$(10\ min)^{-1}$	5	3	4	3
弯曲弹性模量/MPa				
70℃	2.5	7	7	7
40℃	10	30	26	23
23℃	32	61	56	49
0℃	58	100	77	67
-25℃	160	300	220	200
邵氏硬度 A	86	94	94	94
脆化温度/℃	-100	-45	-45	-50

EEA 主要用作易弯、耐折、弹性好的软管，低温密封圈、通讯电缆半导性套管、手术用袋、外科用手套、包装薄膜、容器、日用品、玩具及胶黏剂等。此外还可用于耐高温挤出涂层及其他塑料的低温而冲击和耐环境应力开裂的改性剂，如与 HDPE、LDPE、PP 等塑料共混。EEA 还可掺入炭黑制得导电性材料。

表 2.2-49 和表 2.2-50 为美国与日本尤尼卡公司Union Carbide公司EEA的牌号与性能。

表 2.2-49 美国 Union Carbide 公司 EEA 的牌号与性能

牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	密度/g·cm^{-3}	性能
DPDA-6182NAT	1.5	0.93	挤出、通用、耐应力开裂
DPD-6169NAT	6	0.931	挤出、通用、高强度、柔软
DPDA-9169NAT	20	0.931	挤出、黏结、通用、高抗冲
DPD-6169NAT	6	0.931	注射、高冲、耐应力开裂、高硬度

表 2.2-50 日本尤尼卡公司 EEA 的牌号与性能

项目	DPDJ6182	DPDJ6169	DPDJ6169BK	DPDJ9169	DPDJ8026
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	1.5	6	6	20	13
EA 含量/%	15	18	18	18	8
密度/g·cm^{-3}	0.93	0.93	0.94	0.93	0.94
拉伸弹性模量/MPa	50	39	39	30	28
拉伸断裂强度/MPa	15	11	11	7	12
断裂伸长率/%	700	700	700	750	150
邵氏硬度 A	92	89	89	89	
D	33	31	31	30	48
维卡软化点/℃	61	56	56	50	74
低温脆化点/℃ <	-75	-75	-75	-75	-75
耐应力开裂性 F_{50}/h	>504	>504	>504	48	12

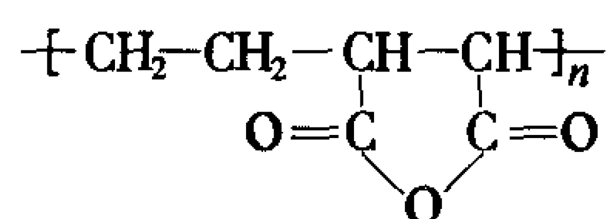
Dow Plastics公司生产乙烯-丙烯酸共聚物（Ethylene Acrylic Acid Copolymer，EAA）性能与 EEA 近似。表 2.2-51 列出了该产品的牌号性能与应用。

表 2.2-51 乙烯-丙烯酸共聚物（Ethylene Acrylic Acid Copolymer，EAA）性能

牌号	MFR/g·（10 min）$^{-1}$	密度/g·cm^{-3}	性能
挤出级			
Primacor 4608	7.7	0.931	黏结、通用、药用
Primacor 4311	11	0.927	黏结、通用、药用
挤出涂覆级			
Primacor 3330	5.5	0.932	维卡软化点 85℃，黏结、通用、药用
Primacor 3340	9	0.932	维卡软化点 83.8℃，黏结、通用、药用
Primacor 3440	10	0.938	维卡软化点 76.1℃，黏结、通用、药用
Primacor 3150	11	0.924	维卡软化点 88.8℃，黏结、通用、药用
Primacor 2912	12	0.911	维卡软化点 76.1℃，黏结、通用、热封性
Primacor 5980	300	0.958	维卡软化点 12.2℃，黏结、通用、药用、透明
Primacor 5981	300	0.96	维卡软化点 46.1℃，黏结、通用、药用、透明
Primacor 5983	500	0.958	维卡软化点 43.8℃，黏结、通用、药用、透明
Primacor 5990	1 300	0.955	维卡软化点 40℃，黏结、透明
挤出薄膜级			
Primacor 1410	1.5	0.938	维卡软化点 81.4℃，黏结、通用、药用、透明
Primacor 1410-XT	1.5	0.938	维卡软化点 81.1℃，黏结、通用、药用、透明
Primacor 1321	2.5	0.935	维卡软化点 90.5℃，黏结、通用、药用、透明
Primacor 3460	20	0.938	维卡软化点 72.2℃，黏结、通用、药用
Primacor 1420	3	0.938	维卡软化点 77.7℃，黏结、通用、药用、透明
Primacor 1430	5	0.938	维卡软化点 77.7℃，黏结、通用、药用、透明

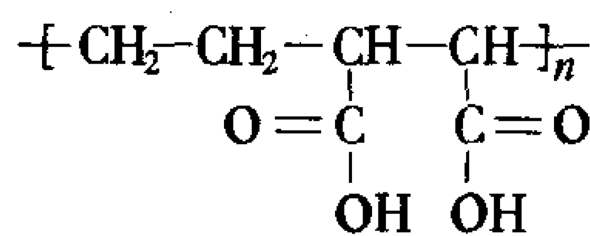
1.5.12 乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物

乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物（Ethylene-Maleic Anhydride Copolymer，EMA）共聚物有一般有接枝共聚物两种，一般共聚物结构式为：



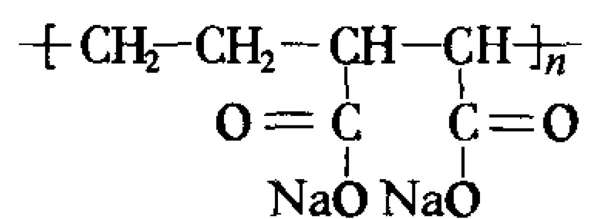
酸酐型

或：



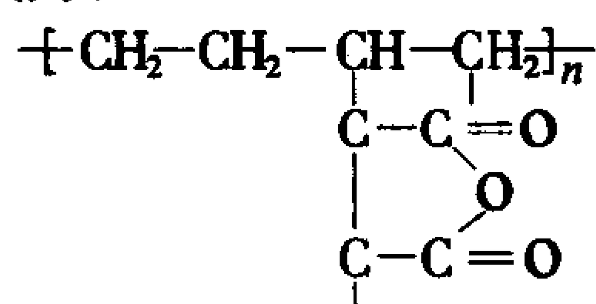
酸型

或：



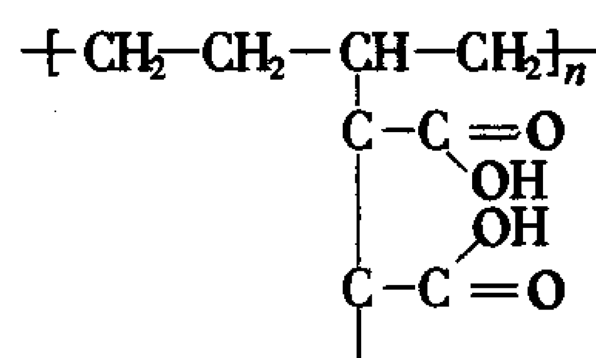
钠盐型

接枝共聚物是在聚乙烯主链上接上顺丁烯二酸酐支链的共聚物，其结构式为：



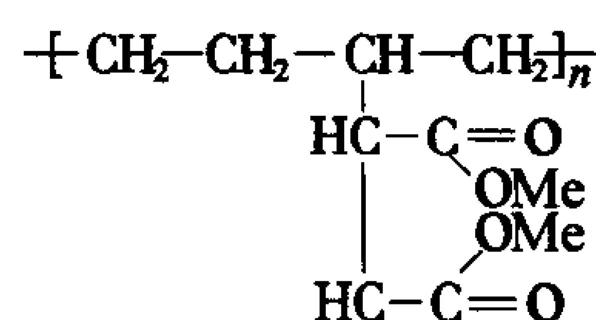
酸酐型

或



酸型

或



盐型

EMA为无毒、无臭、无味的白色粉末，随酸酐含量增加，其水溶性增大。按其结构特征，一般共聚物（两种单体均参加形成主链）溶于水，也溶于有机溶剂。由共聚物溶液流涎制得的薄膜具有良好的透明性和机械强度。接枝共聚物在常温下不溶于水和有机溶剂，其物理力学性能、耐候性能、耐药品性、热合性等与PE相当。由于极性支链接枝到非极性的PE主链上的结构特征，接枝共聚物表现了对极性材料和非极性材料的优异粘接性。

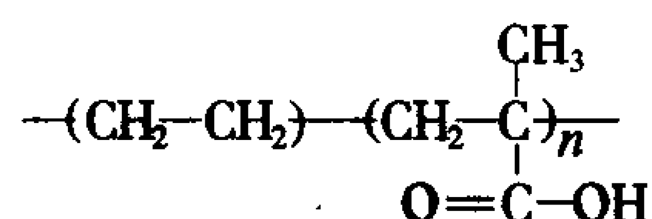
EMA共聚物可用挤出、共挤出复合、多层共挤出吹塑复合、挤出涂覆等一般热塑性塑料的成形方法加工，也可采用相应的加工设备，但加工温度略低于LDPE。

一般EMA共聚物的酸型结构用作粘接剂，主要黏结纸和经表面处理过的PE。还可用于洗涤液的增稠剂、纤维上浆剂、锅炉去垢剂以及金属、尼龙、布和纸的涂层。接枝共聚物除了作涂层外，还可用于PE与金属、尼龙、纸、布基乙烯-乙烯醇共聚物等材料的粘接复合。制取气密性优良的复合薄膜、多层复合中空瓶、多层管、多层薄板。此外，还可作钢管、钢板的防锈剂，也可用作通信电线的绝缘材料。

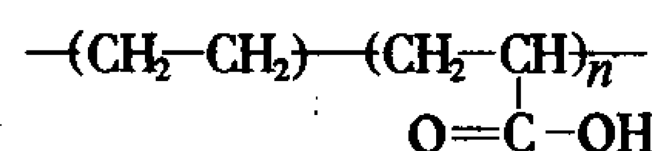
1.5.13 乙烯-甲基丙烯酸共聚物

乙烯-甲基丙烯酸共聚物（Ethylene Methyl Acrylic Acid Copolymer，EMAA和EAA）和乙烯-丙烯酸共聚物统称为乙烯-丙烯酸共聚物。其结构式分别为：

EMAA



EAA



该共聚物的分子结构是沿主链无规则地排列着羧酸基团的支链型无规聚合物。其性能取决于羧酸的含量、相对分子质量和长、短支链的支化度。由于含羧酸基团，破坏了主链线性，结晶度降低。与PE相比，共聚物熔融温度、刚性和拉伸屈服强度较低，并随羧酸共聚单体含量增加而降低。但羧酸基团的存在有利于改善韧性，对金属箔、纸、玻璃、铝及其他金属的粘接性能。乙烯-丙烯酸共聚物最突出的优点是对各种极性材料具有极高的粘接性，并具有优良的韧性，甚至在低温下仍有较好的韧性。羧酸含量（质量分数）低的共聚物（3%~9%）脆化温度约为-24℃，耐环境应力开裂性能随羧酸含量增加而提高。极性共聚单体的存在提高了树脂的耐油性能。气体透过性随羧酸含量增加而提高，但比LDPE低，而水蒸气透过率却比LDPE高。优良的耐磨性、低温柔韧性、透明性和着色性也是它的重要特点。

EAA和EMAA的成形方法与LDPE类似，可用挤出、涂塑、吹塑和注塑等。由于该共聚物分子链中含有羧酸基团，对金属有腐蚀作用，加工用设备和模具要有防腐措施，EMAA的热稳定性虽比EAA好，但两者升温时均因分子位中羧酸基团相互反应生成酸酐而交联形成凝胶，因此熔融温度应尽量低一些以制得优质产品。由于它们均是黏性物质，要采用类似于高MFR的LDPE加工条件。通常注塑条件为：注射温度176~232℃，注射压力34.3~68.9 MPa，模温为20~32℃。

EAA和EMAA主要用于包装薄膜与涂层。其突出的黏接性还适于作胶黏剂，可黏接金属、玻璃和塑料，为减轻电缆护套，作胶黏剂时可用铝代替铅作屏蔽层。还可用于军用防护服与大型天线、汽车与建筑上的复合增强材料。将EAA或EMAA涂于普通玻璃上，可制成防爆破璃。

表2.2-52为美国Du Pont公司EMAA共聚物的牌号、性能与应用。

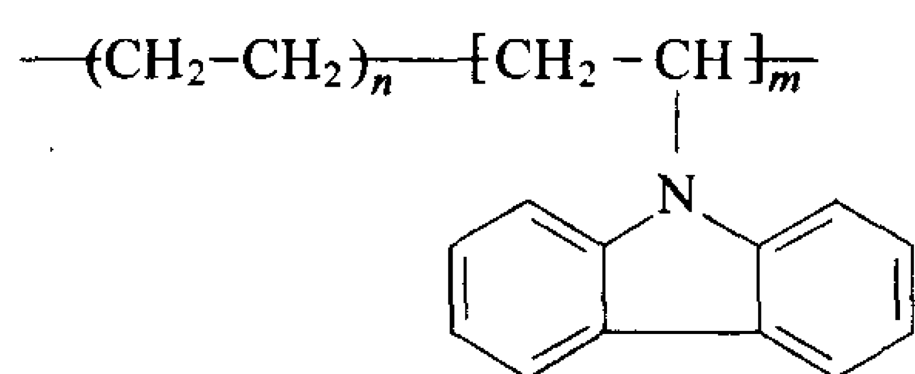
表2.2-52 美国Du Pont公司EMAA共聚物的牌号与性能

牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	密度/g·cm^{-3}	屈服强度/MPa	伸长率/%	缺口冲击强度/J·m^{-1}	用途
Nocrel 403	2.3	0.934	170.3	568		挤出、注射模塑，通用
Nocrel 410	9	0.933	147.5	600		
Nocrel 010	11	0.934	152.3	630	不断	
Nocrel 714	14	0.937	156.5	560		
Nocrel 925	21	0.97	24.8		600.1	
Nocrel 535	32	0.934	147.5	580		
Nocre 035	35	0.94	17.9		373.3	
Nocre 960	53	0.941	71.0		不断	
Nocre 699	88	0.937	104.8	560	不断	
Nocre 599	500	0.918	10.3		不断	

1.5.14 其他乙烯共聚物

丁基橡胶接枝的聚乙烯共聚物（Butyl Rubber Grafted Polyethylene CoPolymer，ET-聚合物），兼具有热塑性塑料和弹性体双重特性。既有PE的韧性、耐溶剂性、优良的电绝缘性和易加工性优点，又有橡胶的柔韧性、耐冲击性和优异的耐环境应力开裂性。常采用挤出、注塑、收塑、模压和发泡等成形方法，也可进行热焊接。主要用于制造：工业用袋内衬（强度高、耐破裂）、工业管道、下水管、半导体材料、电线电线包皮、医疗用品及防静电制品等。

乙烯-*N*-乙烯基咔唑共聚物（ethylene-*N*-vinyl carbazole copolymer）的结构式为：



系白色粉末，软化点与LDPE相近。拉伸强度约14～21 MPa。加工时有优良的热稳定性，低温挠曲性良好。具有优良的耐化学药品性及耐油性。耐应力开裂性优良，电绝缘性能好。用作电缆绝缘材料，特别是化工、矿山等部门的特殊电器材料；煤气、化学品的输送管道、油缸、输水管；加热消毒的医疗器具、汽车零件，环氧树脂铸型用模具及其他特殊用途。

乙烯-丙烯共聚物（Ethylene-Propylene Copolymer，EP）中，由于丙烯的引入，使PE分子链上增加了甲基支链，破坏了规整性，结晶度降低。丙烯量（质量分数）少（5%～10%）时，可降低脆性，提高柔韧性，而对其他性能无显著影响。丙烯含量（质量分数）40%～70%时，可制成完全无定形的乙丙共聚物，是一种橡胶状的弹性体，常称为乙丙橡胶。乙丙共聚物还包括三元乙丙，即乙烯、丙烯和少量第三单体的共聚物，第三单体系非共脆二烯烃如亚乙基降冰片烯、双环戊二烯和1，4-己二烯三类。

乙丙共聚物可采用的成形方法有压制、压延和注塑等。用途大体分为两类：一是与弹性体并用或当作橡胶用；二是与塑料并用，如可与PE、PP以任何比例并用。并用料以塑料为主，可由EP胶改进PP的冲击性，也改善撕裂强度和挠屈性，可在宽广的温度范围内适用。

1.5.15 填充改性聚乙烯

填充改性是在热塑性树脂基质中加入无机粒子，使塑料制品的原料成本降低以达到增重的目的，或使塑料制品的性能有明显改变。既在牺牲某些性能的同时，使另一些性能得到明显的提高。填充改性一般可分为一般性填充和功能性填充。

一般性填充限于提高PE性价比。填充PE的无机填料有碳酸钙、滑石粉、高岭土、硫酸钡、硅酸钙和二氧化硅等。碳酸钙填充PE复合材料可以降低制品成本，提高刚性、耐热性、尺寸稳定性。但无机填料碳酸钙与非极性高聚物PE界面黏合性差，导致材料力学性能、流动性下降。通过加入偶联剂或用马来酸酐接枝聚乙烯齐聚物对碳酸钙进行包覆处理可以改善界面粘合性。填充PE常用有机填料有稻草纤维、木粉纤维等。

功能性填充改性主要是改善塑料在光、电、磁、燃烧等特性。功能性填充聚乙烯包括生物降解聚乙烯、导电聚乙烯和阻燃聚乙烯等。

生物降解聚乙烯：将淀粉经变性处理后加入PE中可制得淀粉塑料，埋入土壤后由于淀粉的存在，具有微生物可降解性。研究表明，PE/淀粉降解塑料不但可以直接作为碳源被微生物利用，并能为微生物次代谢物所腐蚀。

导电聚乙烯：绝缘的聚乙烯树脂与导电填料（如炭黑、金属粉）复合，可得导电性新型功能材料。这类材料具有重要的理论研究价值，而且在抗静电、导电、自动控制面发热体、电磁屏蔽等诸多领域有极为广泛的应有前景。

阻燃聚乙烯：PE的阻燃方法有：①添加卤素阻燃剂，并与三氧化二锑配合使用。②添加有机酸、磷酸铵、三溴苯等。③添加有阻燃作用的无机填料，如$Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$等。

具有增强效果的填充改性称为增强改性，所选用的增强材料有玻璃纤维、合成纤维、晶须等。玻璃纤维增强聚乙烯改性，利用价廉易得并具有高强度的玻璃纤维增强PE，以提高其机械强度和耐热性，使其成为工程塑料。研究表明，在复合过程中加入界面反应试剂及其与PE接枝而形成的接枝物可与玻璃纤维表面及其硅烷发生化学作用或交联，显著提高复合材料界面黏结性能和力学性能。合成纤维也可作为增强型填料，它们比玻璃纤维密度小，强度更高。可用于PE改性的合成纤维有聚丙烯酯纤维、聚酰胺纤维、聚乙烯醇纤维、芳香族聚酰胺纤维等。晶须作为一种新型材料，具有强度高、模量高、隔热性能好等优点，同时与基体相容性较好，因此也可作增强剂使用。常用的有碳酸钙晶须、碳酸钾晶须等。

1.5.16 双峰聚乙烯

双峰聚乙烯是指相对分子质量分布曲线呈现两个峰值的聚乙烯树脂，而普通聚乙烯相对分子质量分布只有一个峰。目前世界高性能双峰聚乙烯消费量呈逐年上升趋势。双峰线性低密度聚乙烯（LLDPE）将会逐步替代普通LLDPE，双峰高密度聚乙烯（HDPE）和高相对分子质量线性低密度聚乙烯（HMWLLDPE）将替代低密度聚乙烯（LDPE）和己烯基LLDPE。

生产双峰或宽相对分子质量分布的聚乙烯树脂的方法有如下几种。①用熔融掺混法。这种方法使用得最早，但其缺点较多。②用串联反应釜法。使用2个反应器串联的方法是目前惟一已经工业化的方法，前面的反应釜进行氢调节，得到低相对分子质量的聚乙烯，后面的反应釜进行微氢调节，得到高相对分子质量的聚乙烯。如Phillips、三井油化、Solvay、Hoechst等公司开发的浆液法串联釜生产工艺，Borealis公司开发的Borstar双峰聚乙烯生产工艺，均已成功实现了工业化生产。我国扬子石油化工股份有限公司、北京燕山石油化工股份有限公司也都掌握了在HDPE淤浆法工艺中用两个串联反应器生产双峰HDPE的技术。③使用双金属催化剂或混合催化剂的单反应器法。单反应器法是通过开发含有多个活性中心的催化剂体系，在一个反应器内合成宽相对分子质量或双峰相对分子质量分布的聚乙烯树脂。单反应器法目前正处于开发之中，如BP、Phillips、UCC公司都在研究开发单反应器生产双峰HDPE的催化剂系统。单反应器法能够降低投资成本，但与两个反应器串联的工艺相比，催化剂费用较高，开发难度大。另外，在单反应器中生产双峰HDPE，有些产品的性能可能会受到限制。

国内装置生产技术水平一般为20世纪80年代初期水平，个别装置达到20世纪90年代初期水平。国内正式生产双峰HDPE企业有：扬子石油化工股份有限公司、大庆石油化工公司（中油集团）、北京燕山石化、上海石化和齐鲁石化。

1.5.17 聚乙烯泡沫塑料

聚乙烯泡沫塑料的制造一般可分为挤出发泡、模压发泡、注射发泡、可发泡粒料发泡、旋转成形发泡、溶液涂覆发泡等。聚乙烯发泡用发泡剂有：物理发泡剂和化学发泡剂两类；根据聚乙烯树脂的熔融特性，泡沫塑料有交联和无交联之分。交联方法又可分为化学交联和离子化辐射交联等。

聚乙烯泡沫塑料的发泡方法以所使用的发泡剂性质不同可分为化学发泡法和物理发泡法。化学发泡使用化学发泡剂，物理发泡使用物理发泡剂。聚乙烯常用的化学发泡剂有偶氮二甲酰胺、4，4-氧代双苯磺酰肼、亚硝基五亚甲基四胺等。聚乙烯物理发泡使用的发泡剂有惰性气体和低沸点液体两类。惰性气体包括氮气和二氧化碳；低沸点液体包括戊烷、二氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、三氟三氯乙烷、二氯四氟乙烷。戊烷是一种高效发泡剂，毒性低，价格不贵，但易燃，其他四种低沸点发泡剂都具有阻燃、遇热稳定、不会爆炸、化学惰性、无毒等优点，是较理想的发泡剂。惰性气体对大气臭氧层有破坏作用，不利于环境保护，已逐步淘汰。因使用发泡剂的不同，制造方法可分为挤出化学发泡和挤出物理发泡。挤出化学发泡又有无交联的直接挤出化学发泡法和挤出后常压交联化学发泡法。

直接挤出化学发泡法是使用化学发泡剂发泡，制造无交联聚乙烯泡沫塑料的方法。在聚乙烯树脂中加入化学发泡剂，树脂在挤出机料筒中加热熔融成熔体，发泡剂在料筒中受热分解产生气体，气体溶解于熔体形成气体-聚合物混合熔体，当混合熔体被挤出离开口模时，压力骤降至常压，开始发泡，再经冷却定型，即得聚乙烯泡沫塑料制品。用于生产连续长度的带结皮表层的聚乙烯泡沫塑料板材等。挤出后常压交联化学发泡是使用化学发泡剂发泡，制造交联聚乙烯泡沫塑料的方法，按交联方法又可以分为挤出后常压化学交联化学发泡法和挤出后辐射交联化学发泡法。该方法用于生产连续长度的聚乙烯泡沫塑料片材等。挤出物理发泡法是使用物理发泡剂发泡制造聚乙烯泡沫塑料的方法，可以是无交联的或辐照交联的聚乙烯泡沫塑料。该方法用于生产聚乙烯泡沫塑料板、片、管和棒等。

聚乙烯发泡用化学交联剂的分解温度必须高于聚乙烯树脂的熔点，低于化学发泡剂的分解温度。聚乙烯发泡常用交联剂有：过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、1，3-双（叔丁基过氧）异丙苯、2，5-二甲基-2，5双（叔丁基过氧）三烷。化学交联剂受热分解产生活性很高的自由基夺取聚乙烯树脂分子中的氢原子，使主链的某些碳原子转变为活性自由基，两个大分子链上的活性自由基相互结合而产生交联。LDPE树脂发泡通常使用过氧化二异丙苯作交联剂，HDPE树脂发泡通常使用2，5-二甲基-2，5-双（叔丁基过氧）三烷作交联剂。助交联剂用于防止聚合物游离基的断裂，加强交联效应，改善交联聚合物的物理性能与加工性能。助交联剂大多是多官能团有机化合物。常用的助变联剂有PMMA、邻苯二甲酸二丙烯酯、马来酰亚胺、顺丁烯二酸酐等。

聚乙烯与其他热塑性树脂比较，其发泡工艺较难控制，其主要原因是聚乙烯树脂结晶度高。在未达到结晶熔融温度之前，树脂几乎无流动性，而达到结晶熔融温度之后，树脂的熔体黏度很低，在发泡过程中，很难截留发泡气体而形成泡孔；聚乙烯树脂从熔融状态到结晶态要放出大量热，而熔融树脂的比热容较大，因此，从熔融到固化所需冷却时间较长以及气体透过率高，这些因素都会促进发泡气体的逃逸。为了克服聚乙烯发泡中存在的上述缺点，通常采用树脂分子间交联的方法来调节熔体的黏弹性，使之满足发泡工艺的要求，并提高聚乙烯泡沫塑料的物理性能。挤出后，常压交联化学发泡是在聚乙烯发泡混合料中增加交联剂组分，要注意化学交联剂的分解温度应低于发泡剂的分解温度和高于聚乙烯树脂的熔点。

聚乙烯挤出物理发泡是将物理发泡剂（压缩惰性气体或低沸点液体）直接注入挤出机料筒中的熔体。在挤出压力下发泡气体分散在熔体中，形成气体-聚合物混合熔体，当混合熔体被挤离开口模时，压力骤降而发泡。该方法用于制造高发泡聚乙烯板、片、管和棒等制品。挤出物理发泡可以是无交联的或是辐照交联。辐照交联在发泡工艺上有难度，因此挤出物理发泡是在熔体出口模时发生，交联也只能在熔体出口模时发生；而且应先交联后发泡，这在工艺上很难控制。为了解决在挤出聚乙烯熔体的黏弹性应满足发泡要求的问题，可采用在聚乙烯树脂中添加10%的苯乙烯接枝聚烯烃（苯乙烯单体接技量为10%）的办法。挤出物理发泡法的制造工艺较简单，但必须使用专用挤出机。

模压发泡法是用化学发泡剂和化学交联剂制造聚乙烯泡沫塑料的方法，即将可发性的聚乙烯片材定量装入成形模具中，通过加热和挤压使之发泡成形，经冷却定型，制得聚乙烯泡沫塑料制品。该方法用于生产聚乙烯泡沫塑料块、板材、模塑制品等。聚乙烯模压发泡法通常采用化学发泡和化学交联相结合的制造工艺，按发泡的方式可分为一步法和两步法。

可发性聚乙烯粒料模压成形法，由可发性聚乙烯粒料经预发泡后模塑成形。用于生产复杂形状聚乙烯泡沫塑料模压制品，制造过程繁琐，较少采用。可发性聚乙烯颗粒经过预先发泡后，采用模压成形方法制造的可发性聚乙烯泡沫塑料制品，发泡工艺与可发性聚苯乙烯泡沫塑料相似。可发性聚乙烯粒料模压成形法，是先制成可发性聚乙烯颗粒，粒料预先发泡成颗粒，颗粒填满成形模具型腔。模具夹套通入蒸气并由模具壁面小孔进入加热颗粒，熔结而成泡沫塑料制品。适用于形状复杂的泡沫塑料制品的制造，制品密度约0.05 g/cm^3。

注射发泡法是使用物理或化学发泡剂，采用注射模压制造聚乙烯泡沫塑料制品的一种方法。用于生产具有密实表层和泡沫芯材壁面的聚乙烯泡沫塑料制品。

旋转成形发泡是使用化学发泡剂，采用旋转成形法制造密实外表层和泡沫内层，或内、外密实表层和中空容器类制品的方法。旋转发泡成形法制造聚乙烯发泡制品时，将含有发泡剂的物料加入成形模具中，模具安装在旋转成形机上，通过外界加热使模具壁面温度达到聚乙烯树脂熔融温度，加热的同时启动旋转成形机，模具绕着正交的主、次两轴作复合旋转。粉料熔融并且均匀的涂布在模具的壁面上，形成泡沫制品的外表面。随着含有发泡剂物料的熔融，发泡并且黏附在外表面内侧，形成泡沫制品的外表面。若再加入粉料，熔融黏结在泡沫层上，形成密实的内表面。这样制成的制品，外为密实表面层，中间为泡沫芯层。

溶液涂覆发泡法是一种涂层发泡制造聚乙烯泡沫塑料的方法。溶液涂覆发泡法是物理发泡制造聚乙烯泡沫塑料的一种方法。聚乙烯在室温下不溶于任何有机溶剂，只能在溶度参数相近的溶剂中溶胀。但随着温度的升高，聚乙烯结晶被破坏，大分子与溶剂的作用增强，在较高的温度下可以溶于脂肪烃、芳香烃、卤代烃等。利用高温下聚乙烯溶于溶剂的特性，可以配制成涂覆发泡用溶液：涂覆发泡用聚乙烯溶液通常有两种：高密度聚乙烯（HDPE）-二甲苯溶液和低密度聚乙烯（LDPE）-甲苯溶液。该方法用于生产聚乙烯泡沫塑料绝缘层电缆，但目前该方法已经很少使用。

HDPE一般不单独用作发泡原料，因为制得的泡沫柔软性差。通常采用HDPE和LDPE或MDPE（中密度聚乙烯）混合体，制成的泡沫既柔软又有好的力学性能。对高发泡泡沫塑料常采用LDPE为原料。

聚乙烯泡沫塑料中加入填料可扩大泡沫塑料的物理性能范围，如炭黑和二氧化硅可用作增强填料，提高泡沫塑料的弯曲模量、拉伸强度、抗压缩应力；碳酸钙、亚硫酸钙、硅酸钙等用作填料，可降低泡沫塑料的成本，改善它的抗燃烧性能。

PE泡沫塑料具有良好的耐冲击性、耐水性、耐化学性、隔热性与介电性，其低温性佳，且无毒无臭、二次加工性

好，可广泛用作隔热、包装、装饰、漂浮、绝缘与减振等材料。结皮泡沫塑料，其刚性、硬度与强度均高，可代替木材与金属材料使用。

1.6 使用建议

1) PE吸水性很小，成形前一般不必干燥。

2) PE熔体的流变性。PE熔体属于假塑性液体。为使PE熔体流动性适应各种成形工艺要求，提高成形温度，增大成形压力或剪切应力都有利于改善流动性，通常总是提高注射压力和螺杆转速，来强化剪切作用，提高熔体流动性，即增加注射时的充模能力。

3) PE的结晶取向。在冷却定型阶段，冷却温度和冷却速度直接关系到PE的结晶度。从成形周期和生产效率角度，力求低温快速，这种条件定型的制品结晶度低，制品内外冷却不均匀，可能导致一系列缺陷。如果高温慢速冷却，制品结晶度高，有利于制品力学性能，但收缩率大。为保证制品质量，势必控制适宜的冷却速率。

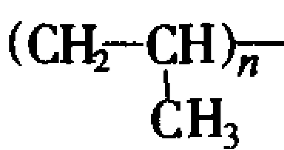
成形过程中大分子的取向，对有的制品要尽量减少或消除，对有些单向或双向强度要求高的制品则力求提高取向度。

2 聚丙烯

2.1 结构与性能

2.1.1 结构

聚丙烯结构式为：



PP主链碳原子上交替存在着甲基，使其与聚乙烯有存在一些差别：甲基的存在使主链略显僵硬，分子对称性下降，僵硬性使聚丙烯的结晶温度、熔融温度增高，而对称性下降又使它熔融温度降低，就最规整的聚丙烯而言，其净效应是熔融温度比最规整的聚乙烯提高近50℃。聚丙烯中的侧甲基使叔碳原子活化，也影响了聚丙烯的化学特性，如对氧更敏感，更不稳定，热和高能射线辐照导致聚丙烯发生断链而不是交联。聚丙烯中的侧甲基还使所有其他结构特征也发生相应变化。

工业用PP的相对分子质量比一般PE相应数值要高，其重均相对分子质量为22万～70万，分布指数 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.2\sim5.6$，因此两者性能与相对分子质量的依赖关系有所不同，特别是屈服强度、刚性和软化温度随相对分子质量增加而降低。如相对分子质量越大，PP熔体黏度就越大。分子热运动困难，大分子链段排入晶格的速度减缓，结晶度相应下降。

相对分子质量大小不仅对使用性能有影响，对加工性能也有明显的影响，结晶高聚物的熔融温度（T_m）与相对分子质量基本无关，但流动温度（T_f）随相对分子质量而增大。当PP相对分子质量较大时，可能使 $T_f > T_m$ 才会出现高弹态，但高弹态的温度范围很窄，如果相对分子质量低，PP结晶一旦熔融就进入黏流态不表现出高弹态。

PP的相对分子质量也可用熔体流动速率MFR粗略估计。由于PP的 T_m 较高，按ASTM规定，测试熔体流动速率是在230℃±5℃、2.16 kg负荷条件下进行，相对分子质量及其分布对性能的影响如同一般规律。分布宽窄对使用性能和加工性能有不同程度的影响，所以不同用途的PP都有各自适宜的相对分子质量及其分布。

有规聚丙烯结构规整，结晶能力很强。聚丙烯的晶体形态较复杂，在不同温度条件下会呈现 α、β、γ、δ 和拟六方等多种晶型。α 晶型为单斜晶系所形成的最普通形式，约在138℃产生，结构最稳定，熔融温度最高。β 晶在128℃下等温结晶、热压成形加入晶粒成核剂时产生，稳定性比 α 晶差，熔融温度约145～150℃，在熔融温度以上热处理时即全部熔化，然后可再结晶成态 α 晶。γ 晶属三斜晶系，熔融温度比 α 晶低10℃，一般由较低相对分子量的聚丙烯结晶或在高压下结晶得到。δ 晶是在无定形多的试样中才有。拟六方晶又叫次晶结构或蝶状液晶，是等规聚丙烯熔融后，急冷至70℃以下，或在70℃以下进行冷拉伸生成的，也不稳定，在70℃以上热处理也会转变为 α 晶。以上各种晶型无疑对PP的性能影响是错综复杂的，这也就决定了PP的性能随成形条件而变化的多样性，以及对工艺控制选择的灵活性。

等规聚丙烯的结晶过程中，结晶速度是晶核形成速度和晶体长大速度的总效应，添加少量成核剂使熔体在较高温度下能有较多的结晶中心，从而加快总的结晶速度，提高结晶度，这样便有利于强度、硬度的提高。PP的结晶成核剂主要有钠、镁、铝和铁等金属的羧酸盐。某些无机填料如二氧化硅等也有一定的成核剂作用。

针对PP树脂的结构特征，制备成为塑料制品时还必须添加抗氧剂或防老剂，成核剂、颜料和填料是否添加视需要而定。

2.1.2 性能

PP是无毒、无味、无臭的乳白色蜡状物，是通用塑料中密度最小的品种之一。由于等规PP结晶度较大，分子堆砌紧密，密度为0.90～0.91 g/cm³，依次比间规PP和无规PP大。

PP的透明程度比PE好，且透明度随结晶度下降而增加，随晶粒细化而增大。如果在成形加工时，采取骤冷措施还会得到相当透明的制品。以双向拉伸法制备PP薄膜时，经拉伸取向的PP也会有很好的透明性，较高的气密性和较低的透湿性。所以PP的很多物理性能都要受结晶度、结晶形态、晶粒大小等因素的影响，而这些因素都受成形方法与条件的制约。表2.2-53为PP（蒙埃公司Moplen聚丙烯）的典型性能。

表 2.2-53 聚丙烯的典型性能

性能	测试方法	级别			
		管、板材	薄膜	注塑	流延及管膜
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	D1238L	0.25～0.35	1.5～2.0	5～7	7～10
特性黏度（230℃）/dl·g^{-1}	ME15071	2.6～3.0	2.0～2.4	1.8～2.1	1.5～1.9
密度/g·cm^{-3}	D1505	0.900～0.905	0.900～0.905		0.90～0.905
结晶度/%	ME149/67	58～59	59～60	61～62	62.5～64.0
熔点/℃	ME15702	161～163	161～163	162～164	163～165
结晶温度/℃	ME15072	103～105	104～06	104～107	104～107

续表 2.2-53

性能	测试方法	级别			
		管、板材	薄膜	注塑	流延及管膜
等规指数/%	ISO1873	>96.0	>96.0	>95.0	>94.0
熔体张力试验					
溶胀率/（24 h）/%	ME17115	1.57～1.60	1.60～1.63	1.63～.64	1.63～1.64
拉伸比/%		500～700	1 100～1 300	1 500～1 700	>2 000
拉伸屈服强度/MPa	D638	29～31	32～34	33～35	33～35
拉伸屈服伸长率/%	D638	10～12	10～12	8～10	8～10
挠曲模量/GPa	D790	1.1～1.3	1.3～1.4	1.5～1.6	1.6～1.7
冲击强度/$J \cdot m^{-1}$	D256	1.5～2.0	0.5～0.7	0.3～0.5	0.2～0.3
洛氏硬度 C	D785B	55～60	55～60	60～65	60～65
维卡软化温度（9.807 MPa）/℃	D1525	≥150	≥150	≥150	≥150
黄变指数（粒料）/%	D1925	8～15	4～8	3～6	3～6
光泽/%	D523	48～50	48～50	49～51	48～51
发光度/%	D1635	68～70	≥70	≥70	≥70
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$					
-30～0℃	D696	6.5	6.5	6.5	6.5
0～30℃		10.5	10.5	10.5	10.5
30～60℃		14.0	14.0	14.0	14.0
吸水性（24 h 浸泡）	D570	0.03	0.03	0.03	0.03
环境应力开裂	D1693	不裂	不裂	不裂	不裂
介电常数	D1531				
10 kHz		2.2～2.6	2.2～2.6	2.2～2.6	2.2～2.6
1 MHz		2.2～2.6	2.2～2.6	2.2～2.6	2.2～2.6
1 GHz		2.2～2.6	2.2～2.6	2.2～2.6	2.2～2.6
介质损耗					
10 kHz		<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
1 MHz	D1531	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
1 GHz		<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
抗电弧性	D495	136～185	136～185	136～185	136～185

PP的力学性能在 T_m 以下较 PE 稳定。这在很大程度上是由于甲基在主链上的规则排列。其它条件相同时，PP的等规度成了影响强度、刚性和硬度的主导因素。等规度高，结晶度大，虽也含有非晶态部分，但非晶态部分链段受结晶部分的束缚而限制了运动，受力时在 T_g～T_m 间变形很小。屈服抗拉强度随等规度和熔体流动速率MFR的增加而增大，但随温度上升而下降。虽然 PP 的室温抗拉强度比PVC要小，但强度随温度升高而降低的速度不如PVC，即使 100℃时仍能保留常温时的 1/2，结晶PP只有在接近 T_m 附近时才丧失强度。

PP的应力-应变曲线在结晶高聚物中具有典型性，当受力达到屈服时，经过“缩颈”后应力继续上升，一般断裂强度要高于屈服强度。

聚丙烯的缺点是抗蠕变性差，低温脆性大，在了解力学性能时，这一点应引起充分重视。室温下聚丙烯的模量只有聚氯乙烯的 1/3～1/2。

聚丙烯的弯曲弹性模量随等规度的增加而增大，也随相对分子质量的减小而提高。当等规度一定，相对分子质量低而结晶度高时，聚丙烯的刚性变大，反之刚性减小。

PP的弯曲疲劳强度非常突出，这使PP在工程上作运动零部件是很有价值的特性。由 PP 制作的活络绞链，能经受几十万次的折迭弯曲。

聚丙烯相对分子质量低（MFR≥5）时，抗冲强度随等规度增大而下降，下降到一定程度后就不再变化，而相对分子质量高时，几乎与等规度无关。如果相对分子质量介于两者之间，抗冲强度随等规度增加逐渐降低。此外，抗冲强度和温度、变形速度也有很大关系。在 T_g 以上，抗冲强度高，呈延性破坏；在 T_g 以下，即较低的温度条件抗冲强度显著下降而呈脆性破坏，所以PP的耐低温性很差，高等规和高熔体流动速率的PP脆化温度较高。

PP经退火处理后，能在一定程度上提高抗冲强度，见表 2.2-54。

表 2.2-54 PP 退火处理时间与冲击强度的关系

退火时间/min	0	15	30	60
落锤冲击强度 /N·m	0.6～0.75	0.9～1.25	2.73～3.25	2.75～3.25

PP的表面硬度不如聚苯乙烯和ABS，但比PE高，且有良好的表面光泽。当熔体流动速率和等规度增加时，PP的硬度增大。很明显这是结晶度增大的结果，如果在成形的冷却定型阶段，控制冷却温度将有利于PP制品表面硬度的提高。

PP两平面间摩擦系数约为0.12，与尼龙相仿，但它不随润滑而有明显降低，所以PP作齿轮轴承时，应该在 *pv* 值低而载荷不大的情况下使用。

PP耐热性在通用热塑性塑料中是较高的。等规PP的 T_m 约170℃，120℃时部分晶体才开始熔融，其制品开始变形。所以PP短期使用温度可达到150℃，长期使用温度可为100～120℃。

PP的低温脆性很突出，耐寒性很差。PP的热膨胀系数很大，室温下热膨胀系数为 1×10^{-4}/℃，低于PE，高于PVC，比碳素钢约大10倍。使用温度提高，热膨胀系数也随之增大，如果以PP管道输送热介质，必须考虑温度变化产生的热应力，必要时还应在管线上设置膨胀节。PP的热导率约为 8.8×10^{-2} W/（m·K），仅为PE的1/5～1/3，是绝热保温的理想材料。PP也是一种易燃的塑料，燃烧特性与PE很相似，离火后不能自熄，火焰上黄下蓝有少量黑烟，燃烧时易熔融滴落。

PP能耐80℃下的酸、碱、盐液及很多有机溶剂，在很多溶剂和洗涤剂中也不易发生应力开裂。仅在某些氯代化合物、芳烃和高沸点脂肪烃中可能发生轻微的侵蚀。聚丙烯的耐化学药品性如表2.2-55所示。

表2.2-55　聚丙烯的耐化学药品性

化学药品	浓度/%	温度		
		20℃	60℃	100℃
冰醋酸	97	无作用		微量吸收或稍有作用
醋酸	50	无作用		
丙酮	100	无作用	无作用	
三氧化铝		无作用	无作用	
氨水	30	无作用		
醋酸戊酯	100	微量吸收或稍有作用	吸收或迅速渗透	
戊醇	100	无作用	微量吸收或稍有作用	
苯胺	100	无作用	无作用	
王水		微量吸收或稍有作用	微量吸收或稍有作用	
航空汽油	100	微量吸收或稍有作用	吸收或迅速渗透	
（辛烷值115/145）				
苯	100	微量吸收或稍有作用	吸收或迅速渗透	
液体溴	100	强烈腐蚀		
醋酸丁酯	100		吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透
二氯化碳	50	无作用	无作用	
干冰		无作用	无作用	
二硫化碳	100	微量吸收或稍有作用	吸收或迅速渗透	
四氯化碳	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透
氯苯	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	
氯仿	100	吸收或迅速渗透	强烈腐蚀	强烈腐蚀
铬酸	50	无作用	无作用	
八氢化萘	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透
二乙醇胺	100	无作用	无作用	
乙醇	96	无作用	无作用	无作用（80℃）
乙二醇		无作用	无作用	
乙醚	100	微量吸收或稍有作用		
环氧乙烷	100	微量吸收或稍有作用（10℃）		
脂肪酸	100	无作用	无作用	
甲酸	40	无作用	无作用	
糠醛	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	
汽油	100	微量吸收或稍有作用	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透

续表 2.2-55

化学药品	浓度/%	温度		
		20℃	60℃	100℃
甘油	100	无作用	无作用	无作用
盐酸	30	无作用	微量吸收或稍有作用	强烈腐蚀
过氧化氢	6040	无作用	无作用	
异丙醇	100	无作用	微量吸收或稍有作用	
蓖麻油	100	无作用	无作用	
甲乙酮	100	无作用	微量吸收或稍有作用	
矿物油	100	无作用	微量吸收或稍有作用	
硝酸	发烟	强烈腐蚀	强烈腐蚀	强烈腐蚀
石油醚	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	
吡啶	100	无作用		
硅油	100	无作用	无作用	
氢氧化钠	40	无作用	无作用	无作用
硫酸	98	吸收或迅速渗透		强烈腐蚀
硫酸	10	无作用	无作用	无作用
甲苯	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	
变压器油	100	无作用	吸收或迅速渗透	
三氯乙烯	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透
松节油	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透
二甲苯	100	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透	吸收或迅速渗透

PP特别是等规PP具有良好的高频电绝缘性能，加之PP吸水性很小，电绝缘性基本上不受湿度的影响，尤其适于作电气零部件。PP的介电常数和介质损耗因数也很小，在较大范围内不受频率及温度的影响。PP的介电强度很高，且随温度上升而增大，宜于作热环境条件下的电气绝缘件，但PP的体积电阻率却随温度上升很快下降。

塑料的耐气候性比一般材料差，PP又是塑料中最差的品种之一，如果在高温和紫外线联合作用时，氧化降解就更激烈。如果PP在有铜、锰、锌等金属元素存在的情况下，氧化降解会百倍地增加。

聚丙烯的耐环境应力开裂性优于聚乙烯。当然不同试剂对PP产生环境应力开裂的方式不一样，如乙二醇、蓖麻油及表面活性剂是PP的强烈环境应力开裂剂，另一类诸如强氧化性的硫酸、硝酸和铬酸等，有可能使PP降解而产生环境应力开裂。因此在这两类介质中使用，特别是在较大载荷下使用会大大缩短使用期限。在热环境又受应力作用时，PP表面热氧化作用加剧，致使相对分子质量下降，造成应力开裂，这种现象称为热应力脆化。PP的相对分子质量越大，耐应力开裂性越好，不同熔体流动速率的PP在表面活性剂中的耐开裂性如表2.2-56所示，表中数据还说明PP共聚物比均聚物的耐开裂性好。

表2.2-56 聚丙烯的耐环境应力开裂性

种类	熔体流动速率/g·(10 min)$^{-1}$	开裂时间/h
均聚物	8	50~100
均聚物	1.5	200~300
均聚物	0.3	700~900
嵌段共聚物	4.0	>1 000
无规共聚物	0.6	>1 000

2.2 分类及特性

按照生产方法，目前聚丙烯（PP）工业生产方法有四种：溶剂法、本体法、气相法和溶液法。但普遍采用的是溶剂法，其次是本体法。

溶液法是最老的聚丙烯生产方法，将丙烯、溶剂和催化剂在几台串联的反应器中，在160~175℃，0.39~0.71 MPa条件下进行聚合反应，聚合物溶液连续进入间蒸槽中蒸出全部溶解的丙烯及部分溶剂，存精馏塔中回收。热的聚合物溶液经过滤除去催化剂残渣，然后进入搅拌釜进行冷却析出等规聚丙烯，再经离心分离，然后在搅拌釜中，用溶剂萃取，通过离心分离、洗涤、干燥，即得聚丙烯。用这种方法生产的聚丙烯，无规物占25%~30%，生产成本极高。

本体法是以液态丙烯作反应介质和原料，在催化剂作用下，在60~70℃和压力2.5~3.3 MPa条件下发生聚合反应，聚丙烯浆液连续出料。在回收丙烯、除去催化剂残渣后，聚合物经造粒得粒状聚丙烯。此法优点是聚合物产率高，采用高效催化剂后可取消后处理。

气相法在1969年由西德BASF公司首先工业化。气相法中，丙烯气相聚合，不用溶剂，采用特殊设计的双螺旋搅拌反应器，反应热靠丙烯气化带走；采用载体聚丙烯、改性$TiCl_3$ AA（Stauffer）、$AlEt_2Cl$催化体系；工艺简单，无脱灰、脱无规物工序，无溶剂回收工序，除催化剂残渣采用特殊的加入添加剂的方法；可生产均聚物、无规共聚物（乙烯含量1%~3%）及乙烯的嵌段共聚物（乙烯含量5%~20%）；操作费用比普通液相法便宜，投资可节省20%以上。

从聚丙烯立构规整性来看，聚丙烯可以分为等规聚丙烯（iPP）、间规聚丙烯（sPP）和无规聚丙烯（aPP）。

从应用的角度聚丙烯还可以分为接枝改性聚丙烯、共混

改性聚丙烯；阻燃聚丙烯、导电聚丙烯、增强聚丙烯、抗冲改性聚丙烯等。

2.3 改性及应用

聚丙烯树脂具有价格低廉，综合性能优良和容易加工成形等特点。同时，由于近年来聚丙烯树脂共聚、共混、填充增强、拉伸、发泡、交联和添加剂等改性技术迅速发展，所以聚丙烯树脂的用途日趋广泛。我国的 PP 约有 2/3 用于塑料，1/3 用作纤维。塑料用品主要用于日用品，机械、电子电气、家用电器、医用零部件、容器、产品包装、管材及板材等。纤维主要用作编织品、地毯背衬、绳索等。此外，还可作涂料、合成纸、合成木材及蒸煮消毒容器等。

鉴于 PP 的刚性、耐热性和耐环境应力开裂性能等方面优于 PE，所以在某些领域的应用比 PE 更多、更重要，随着 PP 新品种和改性技术的发展，目前还正在开拓新的应用领域。目前聚丙烯的主要用途见表 2.2-57。

表 2.2-57 聚丙烯的用途

用途		均聚物		共聚物						增强品种	耐热品种
				高抗冲强度		中等抗冲强度		低抗冲强度			
		食品	耐气候	食品	耐气候	食品	耐气候	食品	耐气候		
家庭及办公用具	餐具	√									
	厨房用具	√									
	桌上用具	√									
	沐具、洗衣用品	√						√		√	
	办公用品		√				√		√		
	日用器具		√				√	√	√		
	玩具		√					√		√	
电气	家庭电器用具			√				√		√	
	弱电部件			√						√	√
	照明、配线器具			√						√	√
	电线			√							
汽车	内部装饰品			√			√		√		
	外屋装饰品				√		√				
	机械零部件			√						√	
化工	衬里			√						√	
	化工器材			√						√	
包装运输	容器		√		√	√	√				
	瓶、盖		√	√	√	√		√			
	重包装袋			√							
	薄膜		√					√			
	捆扎带、绳索		√					√			
建筑	管道			√			√				
	内部装饰品		√					√			
	管材			√			√				
农水产	育秧箱雷		√								
	畜产用品			√			√				
	渔网			√							

聚丙烯改性如PE一样，也有化学改性和物理改性之分。对PP最为突出的改性目标是改善其耐寒性、低温脆性、耐气候性及刚性不足、染色性差等。常用的改性方法包括交联、共聚、接枝、共混以及填充改性等。

PP的交联方法基本同PE一样，也分为化学交联和辐射交联。但对于PP，辐射交联的同时降解也十分严重，因此辐射交联的效果很有限，在必须交联的场合一般都采用化学交联法。化学交联方法与PE也十分类似。

共聚也是PP化学改性的一种途径。共聚改性可在一定程度上增进均聚PP的冲击性能、透明性和加工流动性。与丙烯共聚的单体通常有乙烯、氯乙烯和丙烯酸等。

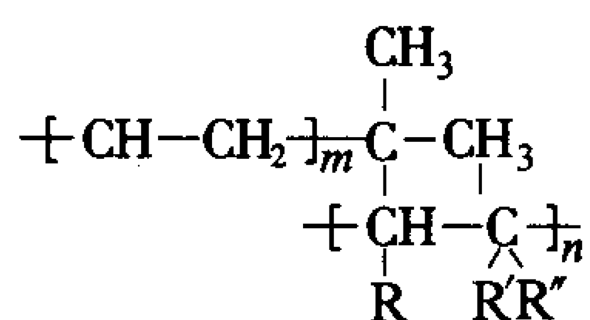
随着共聚方法与条件的不同，丙烯与乙烯的共聚物有无规共聚物和嵌段共聚物。制备无规共聚物时，将丙烯、乙烯混合在一起聚合，其聚合物主链中无规则地分布着丙烯和乙烯链段，乙烯则起着阻止聚合物结晶作用，当乙烯含量（质量分数）到 20% 时，结晶便很困难，到 30% 时就成完全无

定形。无规共聚物的特点是结晶度低，透明性好，抗冲强度增大，特征温度均有所下降，如熔融温度、玻璃化转变温度、脆化温度，强度也有所提高。

一般的嵌段共聚物中乙烯含量（质量分数）为5%～20%。嵌段共聚物的性能除了乙烯含量有影响外，还受相对分子质量及其分布的影响。与无规共聚物相比，嵌段共聚物的软化温度降低很少，而脆化温度改进较大。嵌段共聚物与等规PP相比，低温性能优良，耐冲击性好。与等规PP和各种热塑性高聚物的共混物相比，刚性降低不大，脆性得到改善。与HDPE相比，耐热性高，抗应力开裂性好。表面硬度高，收缩率低，抗蠕变性较好。

丙烯-乙烯共聚物均可采用热塑性塑料的加工方法成形各类制品，主要用于制作机械零件、大型容器、中空容器及挤出电缆、电线包覆，也可作薄膜、复合薄膜及粗纤维等。国内主要是燕山石化公司的PP 1330、1332、1430和1230等牌号。国外有美国伊斯曼公司的Tenite Polyallomers SB21、C21；美国阿莫柯公司的Avisun EP10-6011、10-6014、10-6034；日本三井石油化学公司的三井EPE；意大利蒙特爱迪生公司的Moplen EP。

接枝聚丙烯是将等规或无规PP悬浮在溶剂中或高温溶解在溶剂中，以有机过氧化物为引发剂，与甲基丙烯酸（酯）或丙烯酸（酯）、苯乙烯、乙酸乙烯等单体进行接枝共聚。其结构式为：



接枝PP可采用挤出、挤出涂覆和多层共挤出复合等成形方法，也有制成悬浮体用以涂装，制成粉末涂料，还可与其他聚烯烃进行共混。接枝PP主要用作聚烯烃胶黏剂、涂料和防水涂层等。还可代替交联PE制管、板和其他结构材料。近年来用于聚烯烃与尼龙、乙烯-乙烯醇共聚物、纸、布、铝箔、塑料薄膜等。粘接复合制得气密性优良的食品软包装、耐蒸煮复合薄膜以及性能优良的多层板、多层管和多层中空容器等，还可用作改性剂。

共混是简便而有效的物理改性方法、将两种或两种以上的高聚物共混时，可制得兼具有这些高聚物性质的混合物。以PP为主体的共混改性主要作用是改进耐低温冲击性、透明性、着色性以及抗静电性。为使共混改性更加有效，选择共混方法应注意高聚物的性质与形态、共混比和其他助剂的种类和添加量、加工流动性、制品的用途、形态、价格和共混条件等。

PP共混改性可采用的的高聚物有PE、乙丙橡胶、聚丁二烯、丁基橡胶、聚异丁烯、EVA共聚物等。

乙-丙橡胶（EPR）是改性PP有实用价值的高聚物，尤其是对PP的低温脆性有显著效果，EPR中乙烯含量（质量分数）又是影响共混物性质的重要因素，丙烯含量为80%的EPR与PP相容性良好，抗冲强度提高最大。PP/EPR共混物的耐热性和耐老化性能有所下降。另一种常用作PP改性的乙丙共聚物是含有二烯烃成分的乙丙二烯烃三元共聚物（EPDM），PP/EPDM的耐老化性能超过PP/EPR共混物。

在三元共混物中，还有PP/EVA/HDPE、PP/EVA/聚异丁烯、PP/HDPE/顺丁橡胶等。它们不影响PP原有的力学性能，但都能改善PP的低温冲击性。

PP与顺丁胶（BR）共混能显著增进韧性，以国产PP［熔体流动速率0.4～0.8 g/（10 min）］和顺丁胶（门尼值44）按100:5（质量比）共混，所得共混物的常温悬臂梁抗冲强度比PP高6倍以上，脆化温度由PP的31℃降至8℃。PP/BR共混物的挤出膨胀比PP、PP/LDPE、PP/EVA、PP/SBS等共混物的挤出膨胀比都要小，这对加工后的制品尺寸稳定性很有利。

此外，PP还可与聚异丁烯（PIB）、丁基橡胶、热塑性弹性体如SBS或SIS或乙烯-丁烯共聚物等共混，而且均能获很满意的增韧作用。掺入丁基橡胶的PP，大大提高了耐环境应力开裂性和韧性，PP/PIB/EPDM共混物加工性有所改善；PP/PIB/EVA共混物具有较好的力学性能、刚性和透明性；PP/EVA共混物也有良好的加工性、印刷性、韧性和耐应力开裂性。在PP中加入尼龙，可获得耐热性、染色性和耐磨性优良的新材料。

除了玻璃纤维，粒状或层状的无机物矿物质如碳酸钙、滑石粉等作为聚丙烯的添加剂，可以提高填充聚丙烯的硬度、热稳定性和抗弯强度。以碳酸钙或滑石粉填充PP，耐热性好，收缩率低，尺寸稳定性好，硬度高。填充量高的PP，其热性能、耐寒性、力学性能及加工性等优于纯PP，但其光泽、韧性和断裂伸长率有明显地降低。云母增强PP不仅力学性能、热性能、电绝缘性能有较大提高，而且弹性模量高、尺寸稳定性好，在某些场合可代替ABS使用。填充剂对聚丙烯物理性能的影响见表2.2-58。

表2.2-58 填充剂对聚丙烯性能的影响

性能变化/%	40%木棉纤维	20%滑石粉	60%碳酸钙	40%玻璃珠
硬度	+45	+15	+15	+15
抗弯强度	+300	+70	+150	+70
抗扭强度	+110	+40	+80	+35
热稳定性	+20	+20		+15
抗拉强度	0	0	−35	+50
密度	+40	+12	+25	+55

注：+为提高，−为降低。

由于在聚丙烯树脂中混入了无机矿物质，高聚物分子的热运动受到阻碍，进而减小了填充聚丙烯因温度升高而卷曲的倾向。所以使填充聚丙烯表现出较高的耐热变形性，较低的热膨胀系数和收缩率，参见表2.2-59。

表2.2-59 填充剂对聚丙烯成形收缩和热变形温度的影响

填充剂	纯聚丙烯	石棉	滑石	碳酸钙	硅藻土
填充量	—	40	40	40	40
成形收缩/%	1.50	1.06	0.95	1.23	1.22
热变形温度/℃	115	140	148	131	135

一些无机矿物如云母、滑石等，其本身就具有良好的电绝缘性。特别是云母，很早以前就被作为电绝缘材料。因此这些填充料添加到聚丙烯树脂中，能使填充后的聚丙烯电绝缘性能得到明显改善。表2.2-60给出了填充了云母、滑石粉等物的聚丙烯电性能。

表2.2-60 云母、滑石粉填充聚丙烯电性能

性能	聚丙烯	30%云母	40%云母	50%云母	40%滑石粉
绝缘破坏电压 /kV·mm⁻¹	20	42	44	46	34
体积电阻率 /Ω·cm	7×10^{15}	7×10^{15}	3×10^{15}	2×10^{15}	7×10^{16}
表面电阻率/Ω	$>10^{16}$	9×10^{15}	3×10^{15}	2×10^{15}	$>10^{16}$
耐电弧性	熔化	810	100	130	140

另外，玻璃微珠填充 PP、木纤维增强PP、PP/Al$(OH)_3$复合材料、PP/SiO_2纳米复合材料、PP/纳米SiO_2/POE复合材料、PP/PP-g-MAH/有机 MMT 纳米复合材料、纳米SiO_x改性PP/POE、PP/PS/MMT纳米复合材料等近年来也受到研究者和工业界的关注。

填充 PP 可采用注射成形、挤出成形、真空成形、吹塑成形和旋转成形等成形方法，也可进行二次加工，如电镀、焊接等。这类 PP 可代替部分价格昂贵的工程塑料，用于汽车、运输、建筑、电子、化工等部门。还可用于医疗器械方面。云母增强 PP 代替 ABS，正大量用于汽车和电气仪表工业。作为新的电磁波屏蔽材料也受到重视。

主要的填充改性 PP 的生产厂家国内有北京燕山石化公司、北京化工研究院、晨光化工研究院、无锡塑料一厂、上海化工厂等。国外厂家主要有美国杜邦公司、美国壳牌(Shell)公司、美国赫克里斯公司、日本住友化学公司、日本三井石油化学公司、日本德山曹达公司等。

2.4　成形加工

PP 的结构特征决定了其熔体黏度不高，流动性好，熔体的流变性比 PE 的假塑性更强，熔体黏度对温度和剪切应力的变化都很敏感。

对于不同相对分子质量和相对分子质量分布的 PP，在不同温度下测得的流动曲线形状也几乎相同。根据 PP 的流变特性，PP 在加工过程中，要降低黏度提高流动性，尽管温度和剪切应力都有效，但为了减免 PP 的热、氧降解，在实际生产中仍然以调节剪切应力为主。同多数热塑性塑料一样，这种手段既安全有效，也方便快速。

PP 的收缩特性具有代表性，当 PP 熔体在完成塑型之后，即可降温冷却定型。在降至熔融温度附近时，容积会发生很大变化。显然这是热胀冷缩和再结晶的结果。继续冷却至室温，其收缩率虽比其他聚烯烃小，约 1.2% ~ 1.9%，但仍大于聚苯乙烯之类的无定形聚合物。

必须指出，PP的收缩是一个缓慢的变化过程，并不是模内冷却完毕即告结束，其变化过程常常持续到制品脱模以后的相当长的时期内，这部分收缩又称为后收缩。后收缩对取向度高的PP制品就更显著。PP 在成形过程中也会因剪切作用而发生分子取向，取向的分子如果及时冷却冻结下来就存在于制品中。PP 还会在定型过程中因拉伸作用而取向，不少高性能PP制品就是利用拉伸取向而获得的，如双向拉伸聚丙烯（BOPP）薄膜等。

PP的加工性能较好，对各种成形方法适应性强，其中以挤出成形和注射成形用得最多。在挤出成形的基础上，又有挤出-吹塑、挤出-拉伸取向成形等工艺。也可进行二次加工，如焊接、电镀等。近年来又涌现出了一些新颖而有效的加工方法，如PP固相成形加工。PP流延膜、双向拉伸PP薄膜、PP与其他塑料膜及金属箔的复合加工等。PP的注射成形工艺条件见表 2.2-61。

表 2.2-61　PP 的注塑成形工艺条件

熔体流动速率/g·(10 min)$^{-1}$	注射温度/℃		注塑压力/MPa		模具温度/℃	
	活塞式	螺杆式	活塞式	螺杆式	活塞式	螺杆式
3	220 ~ 260	200 ~ 250	200 ~ 100	40 ~ 70	40 ~ 60	40 ~ 60
1	240 ~ 280	220 ~ 260	200 ~ 100	40 ~ 70	40 ~ 60	40 ~ 60
0.3	260 ~ 300	240 ~ 280	200 ~ 100	40 ~ 70	40 ~ 60	40 ~ 60

PP 挤出成形要求 $L/D>20$，压缩比 3 ~ 4，计量段较长，混炼效果较好的螺杆，挤出温度约为 180 ~ 280℃。值得一提的是，PP的挤出-拉伸成形可得到一大类拉伸制品，如PP的窄带、打包带、单丝、扁丝及其编织袋、单丝及其绳索、纤维及其织物和性能优良的BOPP薄膜。

BOPP薄膜生产是将PP厚膜（平膜或管状膜）预热到熔融温度以下的某温度，沿平膜的两个方向或沿管状膜的纵横向拉伸 3 ~ 10 倍。以性能和结晶度两方面综合考虑，通常纵向拉伸 5 ~ 8 倍，横向拉伸 6 ~ 8 倍为好。拉伸后在保持拉紧条件下在 120 ~ 160℃继续进行热处理，使横向收缩 10% ~ 30%，纵向收缩 15%以下，以便消除拉伸产生的形变应力，冷却固化后制得热稳定性好的BOPP薄膜。

PP成形方法与熔体流动速率关系参见表 2.2-62。

表 2.2-62　PP 成形方法与熔体流动速率的关系

成形方法	制品类别	熔体流动速率/g·(10 min)$^{-1}$
挤出成形	管、板、棒、片	0.15 ~ 0.4
	牵伸带	1 ~ 5
	单丝、扁丝	3 ~ 6
挤出-吹塑	吹塑薄膜	8 ~ 12
	中空容器	0.4 ~ 1.5
注塑成形	工业配件、日用品	1 ~ 12 (1 ~ 9)
双向拉伸	BOPP	1 ~ 2
熔融纺丝	纤维	10 ~ 20 (10 ~ 12)

2.5　具体品种

2.5.1　无规聚丙烯

无规均聚聚丙烯是生产等规聚丙烯的副产物。过去以溶液法生产聚丙烯时大约有 25% ~ 30% 的副产物无规聚丙烯。当前，世界各国以溶剂法生产聚丙烯的工艺路线已占绝对优势，副产无规聚丙烯约为聚丙烯总产量的 5% ~ 7%。在溶剂法生产聚丙烯的过程中，生成的无规聚丙烯与低分子聚丙烯溶解在溶剂中，当等规聚丙烯与含有无规聚丙烯的溶剂分离后，将含有无规物的溶剂经水蒸气汽提或用薄膜蒸发器脱除溶剂后即得无规聚丙烯。在液相本体法中，生成的无规聚丙烯需用乙烷或丁烷等溶剂萃取分离。若用沸腾的正庚烷萃取，不溶部分为纯等规聚丙烯，溶解部分为无规聚丙烯，脱除溶剂后即得产品。

无规均聚聚丙烯在室温下是一种非结晶的、微带黏性的白色蜡状物，相对密度 0.86，相对分子质量为 3 000 ~ 10 000，有时可高达几万，能溶于烷烃、芳烃、高碳醇和酯类等有机溶剂，不溶于水和低分子量的醇与酮，软化点 90 ~ 150℃，脆化温度 -6 ~ 15℃，闪点 220 ~ 230℃，着火点 300 ~ 330℃，玻璃化温度大于 -25℃，抗拉强度小于 0.784 MPa，加热到 200℃开始降解，体积电阻率 10^{15} ~ 10^{17} Ω·cm、介电常数 3.00。无规聚丙烯许多性能虽与等规聚丙烯相似，但因分子量小，结构不规整，缺乏内聚力，所以力学性能和热性能较差，但可用改性剂进行改性，以扩大其应用范围。

无规均聚聚丙烯在早期通常用于对其他聚合物的填充及制备防水卷材等，附加值较低。随着聚丙烯工业的发展，无规物的应用越来越受到人们的重视。无规均聚聚丙烯的电性能和化学稳定性虽与等规聚丙烯基本相同，但因分子量小，结构不规整，缺乏内聚力，故其力学性能和热性能较差，不宜用作塑料。然而因其良好黏附性而大量用于与分散性较大的炭黑、颜（染）料等配合制聚乙烯、聚丙烯或其他聚合物的色母料、专用母料。还可在建筑业上代替其他物质用于制作隔音板、防水卷材、管道防腐涂层、房屋嵌缝剂、密封剂。可作压敏胶、热熔胶，用作纸-纸、纸-塑料、纸-金属黏结复合材料；还可代替乳胶胶黏剂用于固定纤维毛绒、粘合

底布等。无规聚丙烯用作塑料、橡胶的改性剂可改善其加工性，提高制品性能和降低生产成本。此外，还可用作真空润滑脂增黏剂、润滑油改性剂和防油雾添加剂、印刷油墨添加剂、金属加工润滑剂、脱模剂和可剥离性保护层。并可作电缆填充剂、浓颜料分散剂、泡沫人造革面等。也可将其裂解成液态烃作燃料，气态烃作化工原料等。

在无规共聚物中，乙烯单体无规则地插入到聚丙烯链中，含量可高达6%。无规共聚物熔点较低、光学性能较好、模量较低。有时也加入少量的丁烯作为第三单体和乙烯一起使用，以增进乙烯的影响，或替代一些乙烯。无规共聚物的典型性能列于表2.2-63。当共聚单体加入到原料丙烯中时，可以用均聚反应器生产无规共聚物，操作条件变化不大。无规共聚物主要用于要求透明性和低熔点的制品，用于服装和食品包装的未拉伸薄膜、或其他物品的透明容器。医用品和热封的拉伸薄膜是其主要应用。在要求有很好的能量吸收特点和质量轻的汽车保险杠中，有时用无规聚丙烯作成发泡珠粒。由于共聚物的熔点较低，因而可以在合理的条件下制成发泡珠粒。

表2.2-63 无规共聚聚丙烯的典型性能

应用	MFR（ASTM D1238）/g·(10 min)$^{-1}$	弯曲模量（ASTM D790）/MPa	Izod冲击强度（ASTM D256）/J·m^{-1}	热变形温度（ASTM D648）/℃	洛氏硬度 R（ASTM D785）
片材挤出	1	965	80	90	80
	2.5	690	85	70	65
	3	1 515	37	102	95
薄膜挤出	3	260			
注塑、薄膜、共挤出	6	825	48	85	80
薄膜挤出	6	495			
注塑、薄膜、共挤出	7	585	80	65	65
	10	860	37	85	80
	10	860	37	85	80
快速注塑	25	895	37	85	80
	25	1 135			
	35	1 135	43	87	80

2.5.2 等规聚丙烯

等规PP常用等规度来反映全同立构规整性的程度，用PP在正庚烷中不溶解的百分数来粗略表示。正庚烷一般能溶解间规和无规聚丙烯，当然高相对分子质量的无规聚丙烯也难以溶解。

等规聚丙烯的立体规整性，是聚丙烯能高度结晶的内因。定向聚合聚丙烯的结晶度一般为60%～70%。等规度高的聚丙烯，结晶度高，结晶速度快，如果对等规聚丙烯在最佳结晶温度保温一定时间，即可获得高的结晶速度。而结晶速度又是晶核形成速度和晶体生长速度的总效应。iPP结晶度比sPP的高。工业用PP基本上为等规PP，等规度可高达90%～95%，间规和无规结构可以整个分子的形态存在，也可在等规结构的分子链上以不同长度的嵌段物形式出现。立构规整嵌段高聚物在螺旋方向上一段是右旋，另一段是左旋，左右旋变化对PP的结晶及其相关性能有很大影响。

等规聚丙烯从熔融态缓慢冷却形成的晶体一般具有球晶结构。结晶温度越高球晶越大，反之越小。等规聚丙烯是一种构型规整的高结晶性热塑性树脂。产品为本色粒料，无毒、无味、无臭和质轻的聚合物。相对密度为0.90～0.91，是通用塑料重最轻的一种。相对分子质量约为8万～13万。刚性、耐磨耗性好，硬度较高，高温冲击性好。耐反复折叠性强，耐热性能较好，热变形温度114℃、软化点大于140℃，熔点161～167℃，连续使用温度可达110～120℃。在无载荷情况下，使用温度可达150℃、在通用塑料中是惟一能在水中煮沸的一种，并能在130℃下对产品进行消毒，但耐寒性能较差。化学稳定性好，除强氧化介质外，与大多数化学药品不发生作用。对水的稳定性尤为突出，不仅不溶于水、而且几乎不吸水，在水中24 h的吸水率仅为0.01%。电绝缘性能优良，耐电压和耐电弧性好，其介电常数为2.2～2.6（10 Hz），介电损耗因素<0.018（10^2～10^6 Hz），介电强度25～30 MV/m。它的主要缺点是耐光性差、易老化、低温抗冲强度差，韧性不好。静电度高，染色性、印刷性和黏合性差。但可通过添加助剂、共混和共聚等方法加以改善。其主要物理力学性能如表2.2-64所示。

表2.2-64 等规聚丙烯的主要物理力学性能

性能	数值	性能	数值
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	0.2～20	洛氏硬度/C	80～110
相对密度	0.902～0.910	弯曲弹性模量/GPa	1.18～1.72
拉伸强度/MPa	29.64～37.93	压缩模量/MPa	1.03～2.07
伸长率/%	200～700	热变形温度/℃ 1.82 MPa	52～60
		0.45 MPa	93～121
拉伸弹性模量/MPa	1.10～1.55	短时介电强度/MV·m^{-1}	20～26
压缩强度/MPa	41.36～55.17	介电常数（10^3 Hz）	2.2～2.6
缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	3.68～11.86	体积电阻率/Ω·cm	>10^6

等规聚丙烯作为一种通用塑料，原料来源丰富且价廉，与其他通用合成树脂相比，其综合性能好，因而在汽车工业、电器工业、日用品及家具工业、包装工业等方面得到日益广泛的应用。

等规聚丙烯的国内主要生产厂家有北京燕山石化公司向阳化工厂、辽阳石油化学纤维工业公司、大连石油化工公司有机合成厂、上海石油化工总厂塑料厂、中原石油化工联合总公司、兰州化学工业公司石油化工厂、齐鲁石油化工公司烯烃厂、扬子石油化工公司烯烃厂、抚顺石油化工公司乙烯化工厂、盘锦天然气化工厂、洛阳石化总厂聚丙烯厂、岳阳石化总厂橡胶厂、大庆石油化工总厂化学纤维厂、齐鲁石油化工工程公司鲁华化工厂等。

2.5.3　间规聚丙烯

间规聚丙烯（sPP）是目前尚未工业化大规模生产的新型热塑性塑料。sPP的分子链中，甲基交替地出现在主链（碳链）两边。20世纪60年代，Natta等通过分离等规聚丙烯（iPP）产物或采用矾类催化剂聚合首次得到了sPP，由于其间规度较低，性能较差。近年来，各种新型茂金属催化剂的应用，大大提高了sPP的间规度，得到了性能良好的结晶性sPP。

聚合物的晶体结构与分子链的构象及堆积方式有关。sPP分子链具有螺旋型、平面锯齿型及中间态 $t_6g_2t_2g_2$ 型等3种构象。由于分子链的不同构象及不同的堆积方式造成了sPP的多种晶型。螺带型sPP分子链形成了最稳定的高温斜方晶形，但由于链堆积手性的差异导致不同的晶胞。晶胞Ⅰ属 c 轴同手性堆积，所有同手性的分子处于 bc 面上；晶胞Ⅱ属 a 轴方向反手性堆积；晶胞Ⅲ则是全反式手性堆积。平面锯齿构型和 $t_6g_2t_2g_2$ 螺旋型则分别形成低温斜方晶型和三斜晶型。sPP具体的晶体参数见表2.2-65。

表2.2-65　sPP的晶体参数

晶系	晶胞参数						空间群	晶体密度 / $g\cdot cm^{-3}$
	a/nm	b/nm	c/nm	α/(°)	β/(°)	γ/(°)		
高温斜方晶	1.450	0.560	0.740	90	90	90	$C222_1$	
	1.450	0.560	0.740	90	90	90	$Pca2_1$	0.93
	1.450	1.120	0.740	90	90	90	Ibca	
低温斜方晶	0.552	1.117	0.506	90	90	90	PI	0.88
三斜晶	0.572	0.764	1.160	73	89	112		0.89

溶液中生长的sPP晶体形态与其规整度有关。高规整度时，晶体表现为伸长的单晶，但单晶的边沿不规则；规整度较低时，则生成树枝状晶体。熔体中晶体形态受到结晶条件的影响，过冷程度对晶体形态影响较大。过冷度最低时（结晶温度 $T_c>105℃$），形成较大的矩形片晶，晶胞尺寸及堆积程度与上述晶胞Ⅲ的相同；过冷度较大时（$T_c=90℃$），孪晶较多；随着结晶温度的进一步降低，晶体出现轴晶，最终变成球晶（$T_c=60℃$）。但当结晶温度低于50℃时，则只有树枝状片晶形成，而不像iPP仍呈现球晶。

sPP的结构，特别是高间规度和窄相对分子质量分布，使其具有良好的性能。与iPP相比，sPP结晶度较低，且表现出双熔点，可能是由sPP晶体结构中分子链堆积方式的变化引起的，与相对分子质量及结晶温度有关。间规度对sPP的熔点和密度有着显著影响。随着外消旋五单元含量的增加，sPP的熔点和密度增加。sPP的平衡熔点在161～163℃。相同温度下，随着热处理时间的延长，sPP的相对分子质量几乎不发生变化，而iPP下降较多。不加任何稳定剂时，温度大于160℃，iPP即开始分解，而直到220℃，sPP的相对分子质量也几乎没有变化，说明sPP比iPP耐热性更好。

sPP的力学性能随间规度增加，弯曲强度和雾度增加。与iPP相比，其透明性、抗紫外线能力及韧性更好，但拉伸强度、弯曲强度、硬度较差，经iPP改性后，性能可大大改善。

sPP的链缠结分子质量较iPP更小，使得sPP在通常的设备和条件下，分子链的运动困难，流动性差，剪切稀化的程度比iPP小，这使其挤出时间增长，加工难以进行。高间规度的sPP可结晶，但与iPP相比，分子链更易缠结，这不仅限制了晶体的生长，而且增加了无定型部分的包裹，导致sPP结晶速率低，结晶温度（T_c）和结晶度低。结晶速率慢，会引起sPP制品制备完成后继续结晶，制品容易变形，从而影响产品外观质量和尺寸稳定性；而结晶温度低，则要求加工过程中降低制品的冷却温度，既增加成本，又降低产率。加入成核剂或与iPP共混，可提高sPP的结晶速率和结晶温度。成核剂不但可显著提高结晶速率，作为晶种还可降低结晶诱导期。成核剂对结晶行为的影响如表2.2-66示。

表2.2-66　成核剂对结晶行为的影响

成核剂质量分数	T_c/℃	$t_{1/2}$/s	结晶速率/s^{-1}
无成核剂	110	85.5	1.17
	75	28.2	3.55
2.5×10^{-3}	110	79.2	1.26
	75	28.3	3.53
1%	110	64.8	1.54
	75	28.4	3.52

sPP和iPP不相容，甚至在熔融态下也是如此，这是由熔融态下链结构的不同引起的，此时sPP主要是反式或平面锯齿结构，而iPP为螺带式结构。随着时间的延长，熔融态的sPP和iPP混合物急冷后将逐渐由微相分离发展成为具有明显界面的两相。因此，sPP和iPP熔融后冷却，iPP将首先结晶，随后sPP结晶，结果会出现双熔点。即使在熔融态下为单相，降温后，也可观察到因相分离而产生的微晶，这将加速混合物的结晶，使sPP制品的透明性更好。

为了改善sPP的加工性，提高硬度，通常将sPP与iPP等聚烯烃共混，可以得到性能满意的各种塑料制品。Fina公司进行了sPP与iPP的共混研究，发现掺混iPP后降低了sPP树脂的间规度，使分子质量分布变宽，从而缩短了树脂的固化时间和模塑的循环时间。Striker等研究了玻璃珠和滑石粉等填料sPP力学性能的影响，发现填料含量增加，硬度增加，且长径比大的滑石粉效果更为显著，但同样条件下，iPP的硬度总是更大。值得注意的是，填料的加入使sPP的抗冲性显著降低。

sPP可单独加工，也可与iPP等其他聚烯烃共混后加工。加工过程一般包括加热、熔融、热塑、淬火及退火等步骤，其中，对制品进行淬火是很重要的一步。将制品与冷却剂或空气直接接触，使其以大于150℃/min的速率迅速冷却，这样，制品只存在单一熔点，透明性好；否则将会有双熔点或多熔点出现，透明性也将变差。但淬火后，制品硬度较差，为了提高硬度，则需要对淬火后的制品退火，即再升温到一定温度（低于熔点）后，维持一段时间，这样，硬度可显著提高，但对透明性影响不大。sPP加工前需要加入一定量的成核剂、抗氧剂等添加剂。至于加工方法，则没有特别限制，采用注塑、挤塑、压延、吹塑等均可以得到透明性优异，韧性和硬度好的sPP制品。

sPP与iPP、iPP无规共聚物注塑片材的性能对比，sPP

注塑片材的显著特性是透明性好、光泽度高，但拉伸弹性模量低，片材二次加工时间为 iPP 的 1/2，但后加工困难。为了提高熔融张力，添加 HMS（微交联 PP），可改善拉伸时间，但透明性下降。改用双峰分子质量分布的 sPP，则能同时改善其透明性和拉伸时间。

sPP 也可以吹塑成形，得到透明性和光泽性优异的制品。使用双峰分子质量分布的 sPP，成形更加容易。通过多层成形，可以有效地利用 sPP 的光泽性和透明性。

sPP 的应用领域正在不断扩大之中，主要包括以下几种。

①医疗用品：sPP 制品耐辐射性好，经灭菌后不降解，性能也不会发生显著变化，可望代替 PVC 应用于药液容器、输液管、导液管和医疗器械外壳等。另外，用 sPP 制作的手术线，柔软性更好。②包装材料：以 sPP 为密封层制成的多层压膜材料，热封性好、透明度高，相互间摩擦系数低，更适合于自动化机械包装。③无纺布：无纺布主要用于制作一次性用品，如一次性尿布、卫生用品等。与 iPP 相比，sPP 回弹性好，伸长 100% 后，24 h 内至少恢复 50% 以上，用 sPP 制作的无纺布手感更好，无宽松下垂现象。

2.5.4 茂金属聚丙烯

与 mPE 相比，茂金属聚丙烯（mPP）发展较慢，1997 年第一个茂金属等规聚丙烯（miPP）产品问世。随着茂金属催化剂聚合技术的发展和改进，mPP 的品种和牌号不断增加，有的使树脂更软且更具刚性，有的使树脂的抗冲击和刚性达到一定的平衡，有的提高熔体强度等。这些特性使不同牌号的 mPP 适应于不同的应用领域。

目前 mPP 市场规模约为 0.20 Mt/a，为 mPE 市场规模的 20%。mPP 年增长率为 25% ~ 35%，2006 年市场约为 4.24 Mt/a，见表 2.2-67。茂金属和单活性中心（SSC）催化剂技术使 PP 产品性能显著改进，并进一步扩大了 PP 的应用领域。埃克森美孚公司的 Univation（Exxpol/Unipol）技术、巴塞尔公司的Metocene和Spheripol技术、JPC/三菱化学公司的 JPC 技术、陶氏化学公司的Insite/Spheripol技术、北欧化工公司的Borecene技术、阿托菲纳公司的Atofina技术、三井化学公司的三井技术、BP 公司的 BP 技术等均可采用茂金属/SSC 催化剂技术生产高性能等规 PP、抗冲共聚 PP、无规 PP、间规 PP 或弹性均聚 PP。

表 2.2-67 茂金属 PP 市场 万吨/年

地区	2001 年	2006 年
北美	11	375
西欧	8.5	22.5
日本	2	25
其他	0	2
增长率/%	30	

当前，mPP的开发商主要有BASF公司、Targor公司、Fina公司、Hoechst公司、Exxon公司和三井石油化学公司等。其产品包括茂金属等规聚丙烯（miPP）和茂金属间规聚丙烯（msPP）。miPP分子量分布窄且均匀，透明性得到很大改善。

miPP的物理性能和力学性能与传统 PP 差别不是很大，因此，通用 PP 的加工方式大多适用于miPP的加工。目前，miPP的加工以注塑成形为主。只需对成形工艺条件稍加改动便可在同一设备上加工通用PP和miPP，与通用PP相比，miPP的熔体温度约高 10℃，但两者的成形周期相同，脱模性也无太大差异。并且无需兼顾考虑最终制品的透明度和表面质量。当miPP的黏度很高时，要通过提高熔体温度、提高注塑压力或延长注塑时间来保证物料顺利通过喷嘴或浇口。

高流动性的miPP使模具的填充更加容易，同时可以降低操作压力，减少浇口的数目，并且能优化冷却时间和聚合物温度。此外，通用PP的MFR为（45 ~ 52 g）/10 min，而高流动性miPP则为 60 g/10 min，因此，miPP亦可以在加工通用 PP 的单螺杆挤出机上加工，但料筒温度要比通常的温度低 30 ~ 40℃。

与常规PP或miPP相比，msPP的分子结构使其透明度更高，也比iPP柔软得多，可与高乙烯含量的无规PP共聚体和其他茂金属塑料相竞争。msPP兼有突出的韧性、透明性和光泽度以及耐热性。msPP均聚物或共聚物的雾度是miPP均聚物或共聚物的雾度的 1/4，并且当 80% msPP 和 20% miPP 掺混，所得混合物具有最佳的透明性，这使得msPP在透明包装方面和PET及PVC的竞争具有显著优势。msPP结晶度低（为iPP的1/2），结晶速率非常慢，晶体尺寸微细，密度小。msPP的熔点依赖于立体规整性，间规度为 0.9 时，T_m 为 150℃，间规度为 0.8 时，T_m 为 130℃。通常 msPP 的熔点比 miPP 低 5 ~ 10℃。msPP抗辐射引起分子量下降的程度比iPP强。同时抗电气绝缘破坏性比iPP高，且优于交联PE。msPP的窄分子量分布造成熔体剪切稀化作用比传统PP的要小，导致msPP有效长的注射增压时间。msPP的机头膨胀比为 1.2，而传统 PP 机头膨胀比是 2.4 ~ 2.6。

msPP的加工性能与传统 PP 不同。注塑加工时，msPP需要较长的循环时间，可以选用适当的规整水平，加工条件和应用成核剂加以改进。Fina公司发现等规度较高的牌号比等规度较低的结晶速度快。对于传统PP，冷却模具将加快循环时间、而对msPP却有相反的效果，模具越冷所得的制品越软越黏，脱模时间越长。熔体缓慢冷却比快速冷却（或淬火）的制品密度低。

msPP的挤出流延薄膜也有特殊的冷却行为。当冷却辊筒的温度在 7.2 ~ 32℃变化时，较低的辊筒温度只在一定程度上改进薄膜的抗拉强度和伸长率、却大大改进落标抗冲强度。辊筒温度为 7.2℃时，落标抗冲强度是 140 g（0.08 mm 的薄膜），而用 32℃的冷辊时落标抗冲强度是 100 g。另外，提高熔体温度也会显著改进 msPP 薄膜的落标抗冲强度、在熔体温度 210℃时，msPP薄膜落标抗冲强度是 75 g，熔体温度升到 254℃时落标抗冲强度是 140 g。

在msPP片材挤出过程中，熔体温度为 210℃时挤出机的背压是 27 MPa，熔体温度升到 254℃背压降到 15.4 MPa。在较高的熔体温度下制成的片材在光学性能方面有改进，而抗拉强度和伸长率性能改进很少。

对于薄膜，mPP提供了较高的刚性及或高或低的氧气透过率，改进了透明度、热密封性和耐折性。对于注塑制品，mPP提供了较高的刚性、较好的抗冲/刚性的平衡。对于吹塑制品，mPP提供了较高的透明度和熔体强度以及可控的刚性。对于片材和其他制品，mPP提供了较好的透明度、较好的加工性、可交联性、可热成形性和可压延性。

2.5.5 粉末聚丙烯

目前国内用本体法生产的聚丙烯多以粉料形式出售，因而粉料的来源丰富。本体法粉末 PP 是国内 20 世纪 80 年代后期、为缓解当时原材料紧缺，利用石油炼厂气丙烯资源生产的树脂材料。目前，全国共有小本体 PP 生产装置七十多套，总生产能力 40 万吨/年，占全国 PP 树脂总生产能力的 38%以上，具有十分重要的地位。

粉末 PP 可以和颗粒状 PP 一样进行熔融加工成形：挤出、注射、吹塑，还可进行回转成形及静电喷涂、离心浇铸、烧结等方法成形；和 PE、PP 一样，无极性，表面能比较低，要进行电晕处理方可在表面进行涂装、印刷。粉末 PP 进行静电喷涂时，应注意金属或塑料件表面应有底涂胶，才能有良好的附着力；粉末 PP 在进行熔融加工时，应添加抗氧剂及其他助剂。由于大部分添加剂都是固体粉末或液

体，粉末 PP 与它们容易掺混，然后粉料直接进入料筒，挤出注射、回转成形。如果是用颗粒状 iPP 经机械粉碎的粉末 PP，则颗粒中已根据使用了不同添加了不同的助剂，这种粉末 PP，则可以不添加助剂，直接用于不同用途制品的生产。粉末 PP 的一个重要用途是金属的防腐涂层，注意静电喷涂前金属应除油除锈磷化处理，然后应用丙烯酸系清漆或双组分聚氨酯胶作底涂，然后再静电喷涂，加热熔融，冷却成涂层。粉末 PP 可以作为颜料、纤维、化妆品、医药品、涂料中的添加剂，以改善某些性能。使用改性粉末 PP，可以不用底涂，直接进行静电喷涂。

2.5.6　共混改性聚丙烯

PP 改性的主要方法有化学法（共聚、交联、接枝）和物理法（填充及共混）。总的来说，化学改性法难度大，对经济技术等要求都较高，所生产的树脂牌号较少，满足不了工业上对材料的高抗冲需求，而共混法工艺简单，经济实用，有很好的发展前景。对 PP 共混改性增韧的方法主要有弹性体增韧 PP、刚性体增韧 PP、黏土增韧 PP、聚合物共混增韧 PP、多元体系增韧 PP 等。

弹性体增韧 PP，目前广泛接受的理论是“多重银纹”理论和“银纹-剪切带”理论。前者认为：大量银纹的产生和终止吸收了材料受冲击时的冲击能，因而可提高韧性；后者则认为增韧的主要原因是银纹或剪切带的大量产生及其相互作用。弹性体增韧 PP 是一个复杂的过程，其影响因素很多，主要包括：PP 种类和结晶状态，弹性体的种类、含量、分散状态，分散相与连续相之间的相容性、界面特征以及共混体系的形态等。

基体树脂不同，弹性体增韧效果也不尽相同，共聚 PP 比均聚 PP 有明显的增韧效果，而且后者很难达到高韧性。橡胶相的加入对 PP 的结晶度和结晶状态有重要影响。有关研究表明，β 晶型的产生有利于 PP 韧性的提高。当 β 晶型的结晶度达 13.6%时，PP 抗冲击韧性达最高。对 PP/EPDM 共混体系的结晶行为研究发现，当EPDM用量为 30%～40%时，体系抗冲强度剧增，而此时 β 晶型含量达 13.2%。窦强等将 β 晶型成核剂分别用于 PP/POE，PP/BR 两种体系中，发现与加入前相比，－20℃时两体系的缺口抗冲强度变化是：PP/POE 的抗冲强度在质量比 95/5 时剧增，约为原来的 1.5 倍，PP/BR 在质量比 90/10 时剧增为原来的 1.2 倍，说明在 PP 增韧体系中采用 β 晶型成核剂，可以较大幅度的提高材料的冲击性能。窦强等认为其原因是 β 晶型成核剂的加入可使 α 晶型 PP 转化为 β 晶型。β 晶型成核剂对等规 PP 的结晶行为也有影响，可以引起 PP 晶型的改变，对体系结晶温度和多晶转变有影响。

弹性体种类不同，用于增韧 PP 的效果也有差异。目前，用于 PP 增韧的弹性体有 EPDM、苯乙烯-丁二烯共聚物（SBS）、乳聚丁苯橡胶（SBR）、丁腈橡胶（NBR）、乙丙橡胶（EPR）、聚丁二烯（BR）、聚异丁烯（IBR）、聚烯烃热塑性弹性体（PO）、乙烯-聚烯烃共聚物（POE）、氯化聚乙烯（CPE）等。其中POE综合增韧效果较优，PO增韧效果优于EPDM。但在实际应用中，由于经济等原因，应用最多的还是EPDM。

增韧体系弹性体含量过低时，其基体微粒易连接成网，独立分散颗粒数目少，相界面也小，同时导致 PP 结晶态的变化，从而影响韧性的提高。弹性体含量过高时，体系的杨氏模量、拉伸强度和软化点温度、玻璃化温度又会下降，影响体系的综合性能。所以，适宜的增韧剂含量有利于 PP 增韧效果和体系综合性能的提高。PP/EPDM在质量比EPDM/PP为 20%时发生“脆-韧”转变，30%时则韧性最大。

弹性体的粒径大小对增韧效果也有影响。研究表明：弹性体粒径小于 0.5 μm 时，可取得较好的增韧效果。体系韧性最佳时，粒子直径存在一个临界值 d_c，为“脆-韧”转变点。

当分散相与连续相有很好的相容性，界面粘接很好，从而可取得理想的增韧效果。有研究者对PP/SBR、PP/BR、PP/PE-C等体系的力学性能加以研究，得到如表 2.2-68 所示的结果。

表 2.2-68　SBR，BR，PE-C 与 PP 共混物的力学性能

PP/橡胶配比（质量比）	PP/SBR 拉伸强度 MPa	PP/SBR 缺口冲击韧度/kJ·m⁻²	PP/BR 拉伸强度 MPa	PP/BR 缺口冲击韧度/kJ·m⁻²	PP/PE-C 拉伸强度 MPa	PP/PE-C 缺口冲击韧度/kJ·m⁻²
100/0	32.4	3.49	32.4	3.49	32.4	3.49
95/5	33.6	5.14	26.9	5.34	33.2	3.52
90/10	32.2	5.76	23.1	5.22	32.5	
85/15	31.7	10.0	22.6	5.96	28.5	3.63
80/20	29.9	7.26	21.9	5.73	28.2	3.66
75/25	26.5	6.79	19.7	5.65	24.1	4.24

弹性体增韧 PP，虽可极大地提高材料的抗冲击性能，但往往降低了材料的弯曲模量，削弱了材料的刚性与热性能。刚性体增韧 PP，则可在增韧的同时保持材料的刚性，还可使体系的其他性能得以协同提高。刚性体可分为有机刚性体和无机刚性体，许多研究已发现后者增韧效果更佳。而且，并非所有的有机刚性体都可使 PP 增韧，所以 PP 改性近年来主要呈现为无机纳米粒子的共混改性。目前，制备聚合物/纳米无机粒子复合材料的方法有 4 种，即插层法、溶胶凝胶法、原位分散聚合法和共混法等，前三种研究较多，后一种由于粒子分散难度大，发展受到限制。

无机刚性粒子增韧 PP，目前广泛接受的理论有两种：一是逾渗模型理论，认为无机粒子改性 PP 像弹性体改性 PP 一样，存在“脆-韧”转变；二是“冷拉”机理。无机粒子增韧 PP 时，基体的种类和晶型、刚性无机粒子的种类和粒径分布、两相界面层的相互作用以及共混体系的形态，均是增韧效果的影响因素。

无机刚性粒子增韧时，共聚 PP 比均聚 PP 相比更容易取得较好的增韧效果，而且呈现出较高的低温冲击韧性。有人在研究纳米 $CaCO_3$ 增韧 PP 时已发现，当 $CaCO_3$ 含量低于 10%时，几乎对均聚 PP 没有增韧作用。目前，常用于 PP 改性的无机粒子体系有：纳米或微米级 $CaCO_3$、$BaSO_4$、纳米 SiO_2、有机钙盐、方解石、滑石粉等。其中滑石粉几乎是所有无机粒子填料中用量最多的一种，有时也用作弹性体增韧时的辅助增韧剂。当所用滑石粉的质量、粒度和含水量适宜

时，再加上恰当的偶联剂及表面处理工艺，就可在PP增韧中显示出巨大的魅力。中科院化学所在滑石粉填充改性PP复合材料的研制方面作了较多的研究。$BaSO_4$与滑石粉一样具有片状结构，其填充的PP复合材料兼有高填充量、高韧性等特点。$BaSO_4$复合材料在填料质量分数达40%时，仍能保持超高伸长率和超高韧性。

纳米$CaCO_3$由于其特殊的量子尺寸效应、宏观量子效应、小尺寸效应和表面效应等可取得理想的增韧效果。有报道表明经表面处理的纳米$CaCO_3$的表面能可从77.1 kJ/m^{2}降低到31.9 kJ/m^2，极性接近于PP的表面能，因而在PP中分散较好。纳米$CaCO_3$粒子对PP的结晶有诱导促进作用，微粒越细，诱导结晶效率越高，故微米级$CaCO_3$对PP的结晶过程的诱导作用小于纳米$CaCO_3$；当$CaCO_3$的含量低于3.5%时，对PP的结晶有明显的异相成核作用，$CaCO_3$含量大于此值时，由于粒子团聚增加，异相成核作用则减弱。

由于PP基体本身的非极性，在可用于PP增韧的几种无机粒子中，极性相对较弱者可取得较好的增韧效果。例如滑石粉改性PP，除了增韧外，也可得到其他性能的改善。纳米二氧化硅也发现能增韧PP，使PP晶粒变小，结晶度却比纯PP略大，拉伸强度大大提高，抗拉强度也有所提高，实现了纳米二氧化硅改性PP的同时增韧增强，体现了纳米粒子在聚合物增韧技术中的重要作用。可以预见：随着纳米无机粒子制备方法的改善和其成本的降低，纳米粒子增强增韧聚合物的性能会更优，而其应用也将会更加广泛。

好的界面黏结最终都会促进PP增韧效果的提高。研究发现刚性粒子填充PP，好的界面黏结可以提高复合材料的断裂伸长率，改善其力学性能，证明了界面相互作用对增韧效果的近乎决定作用。由于大多数无机粒子有极性，所以当基体也具有一定极性时，则可取得较好的界面相容性，从而取得好的增韧效果。目前，常采用的方法有共混改性法，即在基体中掺杂PP/EAA（乙烯/丙烯酸共聚物）SMA/DM（甲基丙烯酸硬脂酸酯/甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯共聚物）或者极性低分子物质等；接校改性技术，即将PP与MMA（甲基丙烯酸）、AA（丙烯酸）或AAm（丙烯酰胺）等极性单体接校改性。

黏土主要包括高岭土、滑石、膨润土、云母等，也属于刚性无机粒子。纳米黏土增韧聚烯烃是一种新兴的技术。目前研究较多并具有实际应用前景的是层状硅酸盐黏土，如钠基和锂基蒙脱土、海泡石等。将黏土以纳米尺度分散于PP基体中可以充分发挥黏土纳米粒子与PP基体各自的特性，制备出性能优异的黏土/PP纳米复合材料。该复合材料因具有黏土用量少、制品表面光洁、热变形温度高、对溶剂和气体分子阻隔性好（由于黏土粒子的各相异性的片状形态及高度一致的结构）、抗静电性、阻燃性、低应力条件下的尺寸稳定性和化学修饰性好、力学性能能够在再生中得到提高等优点而被广泛应用。云母改性PP具有高刚性、高耐热性、高稳定性、低收缩率和尺寸稳定性等优点，多用作汽车和音响的部件材料。云母与PP之间的偶联作用是影响云母填充PP材料的主要因素之一。

弹性体和刚性体以外的有机聚合物增韧PP即为聚合物共混增韧PP。目前用于PP改性的聚合物共混体系有柔性聚合物体系、刚性聚合物体系和UHMWPE（超高分子量聚乙烯）共混体系三种。柔性聚合物如EVA，LDPE，LLDPE等，其增韧机理近似于弹性体增韧机理（UHMWPE例外），增韧效果不如弹性体理想，但对共混体系强度和刚度的损害却比弹性体低得多。刚性聚合物如PC、LCP、PA6、PA66等，也叫刚性有机粒子，其增韧机理主要是"冷拉"机理，可在提高材料冲击性能的同时，提高加工流动性和热变形温度而不降低抗拉强度和刚度。UHMWPE对PP的增韧机理是：UHMWPE/PP的亚微观相态为双连续相，UHMWPE的超长分子链在PP基体中形成网络结构，从而起到增韧作用。UHMWPE增韧不仅可提高PP的缺口抗冲强度，也可以提高其抗拉强度。和刚性体一样，聚合物共混体系增韧PP的有关技术和理论也不如弹性体增韧体系成熟。

2.5.7　接枝改性聚丙烯

PP的接枝改性方法主要有溶液接枝、悬浮接枝、熔融接枝、固相接枝等。

溶液接枝时，先将PP溶于适当溶剂中，完全溶解后，加入接枝单体，采用自由基、氧化或辐射等手段引发接枝反应，一般在120～140℃进行。该反应副产物少，反应温和，聚丙烯降解程度轻，接枝率相对较高。所用的溶剂可以是甲苯、二甲苯或苯。但由于使用大量溶剂，后处理时需要用合适的絮凝剂将接枝产物沉淀出来，生产成本高。

悬浮法接枝是在不使用或只使用少量有机溶剂的条件下，将PP粉末、薄膜或纤维与接枝单体一起在水相中引发反应的方法。该法继承了溶液法反应温度低、PP降解程度低、反应易控制等优点，而且没有溶剂回收的问题，有利于保护环境。

熔融法是近年来接枝改性PP的常用方法。在熔融状态下加入单体与引发剂，从而发生接枝反应。一般是在单、双螺杆挤出机等加工设备上进行的。由于加工温度一般要在180℃以上，故要求单体的沸点要高，马来酸酐、丙烯酸及其酯类可用于该法。由于该法直接在加工设备上接枝PP，不需溶剂，工序简单，可以大批量连续生产。但反应温度高，PP降解严重，对材料性能的负面影响较大。马来酸酐（MAH）接枝PP是熔融法研究最多的一个体系，马来酸酐是聚烯烃改性中最常用的极性单体，在连续反应中酸酐基呈现很高的活性，反应产物热稳定性良好。在PP高分子骨架上接枝MAH，既可保留PP原有的性能，又可改善其染色性、粘接性、亲水性和与其他聚合物组分之间的界面粘接。

近年来第二单体在熔融接枝PP时所起的作用正逐渐受到重视和研究。对自由基引发MAH和GMA熔解接枝PP体系的研究发现第二单体的加入可以提高接枝率并能抑制PP的降解。

固相接枝是一种能广泛应用于各种聚合物接枝改性的方法，一般在N_2保护下将PP固体与适量单体混合，在100～120℃下用引发剂引发接枝聚合。固体PP可以是薄膜、纤维和粉末，但通常所指的固体接枝主要是针对粉末PP。固相接枝与其他接枝方法相比有许多显著的优点，如反应在较低温度（100℃～120℃）下进行，粉末PP几乎不降解，不使用溶剂或仅使用少量溶剂作为界面活性剂，溶剂被PP表面吸收，不用回收；反应结束后，通过升温和通N_2等方法，可除去未反应的引发剂和单体；反应时间短，接枝率高且设备简单等，具有广泛的应用前景。

由于在PP大分子链上可适当引入一些带有活性和极性的基团，因此接枝PP可广泛被用做PP与其他聚合物或无机材料共混复合时的相容剂，也可改善PP的涂饰性、黏结性和抗静电性，同时若引入功能性基团，接枝PP也可作为功能性材料使用。

也可在使用辐射的方法得到PP接枝共聚物。这种方法是用高能射线照射聚丙烯产生自由基，再与单体，如马来酸酐等发生反应。该方法成本较高，目前主要用于处理PP膜，以期获得良好的印刷性能。

接枝PP的主要生产厂家国内有上海合成树脂研究所、上海木材工业公司、上海新光化工厂、上海高桥化工厂、兵器部第五三研究所的J615、J616等。此外有美国赫克里斯公司、日本三井石油化学公司、法国ATO化学公司等。

2.5.8 阻燃聚丙烯

聚丙烯易燃，氧指数为18.5，低于空气中的氧浓度21%。阻燃聚丙烯耐燃性好，可达到UL-94 V-0级；热老化性好，150℃使用寿命700 h以上；机械强度与纯聚丙烯相似，可在适合聚丙烯的任意加工温度条件下成形加工；加工流动件好，可成形大型薄壁制件。阻燃聚丙烯的性能与阻燃剂种类、用量和配方有较大的关系，如表2.2-69～表2.2-71所示。

阻燃聚丙烯系由聚丙烯粉末与一定量的防老剂、处理剂、阻燃剂和阻燃助剂等，经高速均匀混合后挤出造粒，即得所需要的产品。所用阻燃剂主要是有机卤化物、有机酸和磷酸卤烃基酯等，阻燃助剂为三氧化二锑。且以十溴联苯酚配以三氧化二锑的阻燃剂体系应用居多。

聚丙烯的阻燃主要采用溴化物和三氧化二锑复合阻燃剂，但这种体系无法克服燃烧时冒黑烟、熔体滴落、释放有毒气体等缺点。研究表明，膨胀阻燃体系可使聚丙烯的极限氧指数由27.5上升到42.0，在阻燃聚丙烯时，加入一定量的镁可减少阻燃过程中的烟雾。

表 2.2-69 不同阻燃剂对阻燃聚丙烯性能的影响

阻燃剂	Sb_2O_3 用量	阻燃性/s	冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	热变形温度/℃
0	0	195 燃烧	2.62	67.4
脂肪族溴化物15份	2.5份	0.4 自熄	1.99	64.0
含氯环戊癸烷40份	20份	3.8 自熄	2.15	76.3
芳香族溴化物13.5份	1.5份	2.5 自熄		
氯化石蜡15份	7.5份	0.5 自熄		

表 2.2-70 不同配比阻燃剂对阻燃聚丙烯性能的影响

配方	拉伸强度/MPa	伸长率/%	抗冲强度/$kJ\cdot m^{-2}$	抗弯强度/MPa	阻燃效果
聚丙烯	34.60	68.6	2.6	52.6	点燃后离火继续燃烧
加5%双（2，3-二溴丙基）-反丁烯二酸酯，3%三氧化二锑	36.3	63.2	4.3	50.9	离火28 s自熄
加5%双（2，3-二溴丙基）-反丁烯二酸酯，5%三氧化二锑	35.4	86.4	3.2	53.3	离火1.4 s自熄
加7%双（2，3-二溴丙基）-反丁烯二酸酯，7%三氧化二锑	33.9	79.8	4.1	47.2	离火后自熄或不燃

表 2.2-71 水合氧化镁阻燃聚丙烯注塑成形品的性能

性能		小型注塑制品	大型注塑制品
配方（质量分数）	聚丙烯/%	40	40
	$Mg(OH)_2$/%	60	60
MFR/$g\cdot(10\ min)^{-1}$		2.5	2.0
密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.39	1.36
力学性能	拉伸强度/MPa	15	12.5
	弯曲强度/MPa	25	20
	弯曲弹性模量/MPa	2 500	1 900
	悬臂梁冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	17	68
热性能	热变形温度（0.46 MPa）/℃	115	105
	维卡软化点/℃	142	120
燃烧性能	燃烧热/$MJ\cdot/kg^{-1}$	18.4	18.4
	氧指数	26～27	26～27
	垂直燃烧法	离火5 s自熄	离火5 s自熄
	发烟性（透过光减少率）/% <	0.2	0.2
电性能	耐电弧性/s	195	195
	热线发火性/s >	60	60
	高电流电弧发火性/次 >	200	200
	高电压漏电性/$cm\cdot min^{-1}$	0	0
模塑收缩率/%		0.8～1.0	0.8～1.0

在填充5%的纳米Sb_2O_3后，PP阻燃性能达到V-0级，力学性能分别为：冲击韧度20.0～21.3 kJ/m^2，拉伸强度为33.7～34.4 MPa，拉伸模量为1.87～2.20 GPa。该技术采用原位共聚合方法在纳米Sb_2O_3的表面包覆聚丙烯酸酯类聚合物，然后与PP复合，解决了纳米粒子团聚的问题，有利于Sb_2O_3在聚合物基体中分散。使用纳米阻燃PP专用料技术生产的PP专用料，可用于电子电器塑料配件、汽车塑料配件和工业耐腐蚀管道等领域，有助于实现国产PP由低档向高档化的转变。这对改善PP产品的消费结构，缓解PP专用料依赖进口的局面，都有重要的现实意义。

阻燃聚丙烯可采用注塑、挤塑、中空成形等方法进行加工。但必须防止因阻燃剂热分解而产生的有害物质对加工机具的腐蚀。为了获得质量优良的制品，原料最好在鼓风烘箱中于80℃条件下干燥3～4 h。

阻燃聚丙烯主要用作需要阻燃的铁路车辆用材、汽车部件、建筑材料、电气器材、船舶、军用车辆、军用设施等。在电视机工业中多用作显像管插座罩、偏转线圈骨架、底座、保险罩、行输出变压器、接插件、配线器、元器件等电视机部件。耐冲击阻燃聚丙烯可用作电视机壳体。此外，阻燃聚丙烯还可用作煤矿和油田用管道、地毯、家具等。其生产厂家主要有北京化工研究院、晨光化工研究院等。

2.5.9 导电聚丙烯

聚丙烯因价格低廉、拉伸强度大、韧性强、耐多种有机溶剂作用等特点，得到了广泛应用。但PP的高绝缘性（体积电阻率达10^{15}～10^{18} Ω·cm、表面电阻率为10^{16}～10^{17} Ω·cm，使其极易产生和积累静电。实验表明，PP板材在受到纯尼龙织物摩擦时可带上4～6 kV的静电压。同时，PP又是易燃材料，所以常因包括静电放电火花在内的多种因素引燃而酿成火灾，限制了PP在煤炭、石化、军工以及家具和装饰材料等领域的应用。对PP防静电处理，可采用在其内部添加表面活性剂类防静电剂，也可采用按一定比率掺入导电性填料的方法。前者基于表面活性剂类防静电剂的分子在与PP大分子相互作用过程中，会在PP制品表面形成亲水基朝向空气的定向排列，亲水基的氢键与空气中的水相结合，在制品表面形成一层极薄的“水膜”而使静电荷沿水膜泄漏。当表面的防静电剂单分子层因摩擦、洗涤等作用而脱落、缺损后，内部的防静电剂分子又会迁移到表面加以补充，从而可使制品获得耐久的防静电性能。应当指出，根据PP的聚集态结构及其他特性选择合适的防静电剂是至关重要的。相对于PE而言，PP结晶度（约为60%）较低，其内部存在着较

大的非结晶区域，有利于防静电剂分子在其中的迁移运动；同时PP的玻璃化温度为-20℃，低于室温，在室温下PP分子的微观布朗运动也会促进防静电剂分子向表面的迁移。然而，还必须考虑到PP熔点较高，故应采用热稳定性能强的非离子型防静电剂，而其防静电性能却较差，所以，综合考虑以上因素，在对PP进行防静电处理时，仍应选用迁移性好的防静电剂，而且添加量不宜太低。

向PP基体中加入金属粉、金属氧化物粉或炭黑等导电性填料，可赋予PP防静电性能。这是基于导电性填料可在绝缘基体中形成网络式的导电通道而供载流子转移；或虽不足以形成导电网络，但载流子可借助于量子力学中的隧道效应通过将它们分开的势垒跳跃式地传导，从而使PP表现出一定的电导。根据PP的结构特性及经济廉价的原则，宜采用形成链式或网状组织能力较强的炭黑作为导电填料。炭黑填充塑料有导电能带、隧道效应、场致发射三种导电机理，应选择高结构、粒径适中的炭黑晶种，复合体系的冲击、抗弯强度随炭黑含量加入而略有下降，抗老化性能却大大提高。

炭黑作为导电性填料，常用来加入高聚物中制成导电高分子材料。炭黑结构稳定，表面不易氧化，在高分子中容易形成有利于导电的结构化网络。研究表明，在导电炭黑、通用炭黑、半补强炭黑、高耐磨炭黑中，只有在PP中加入导电炭黑，PP体积电阻明显下降；当PP中导电炭黑用量大于15%时，PP体积电阻率（P_v）小于10^7 Ω·cm；当含量大于17%时，体积电阻率达10^4 Ω·cm数量级，而其他炭黑都不具备抗静电性能。

黄铜纤维填充聚丙烯导电性复合材料作为导电性工程塑料，可通过变化黄铜纤维的含量及电压可以得到各自不同的升温线，利用其加热升温线，可应用于通电加热的面发热体。利用该材料体积电阻率的温度依存性，可用于过热保护。在充填率不大于13%（体积分数）时，黄铜纤维作为增强材料充填，还可提高复合材料的弯曲强度和弯曲弹性率。

以氧化锌晶须为导电性添加剂改善聚丙烯-阻燃物质复合体系防静电性能的研究发现当氧化锌晶须的含量在10%～12%时，复合材料的表面电阻率和摩擦静电压分别降至最低位10^9 Ω·cm和250 V左右，表明该添加剂可使聚丙烯获得良好的防静电性能，且与阻燃物质相容。

使用膨胀石墨，引入gPP，利用溶液插层复合技术，能制得渗滤阀值由$\Phi_c \leqslant 6\%$的聚丙烯石墨导电复合材料。gPP的引入使实施溶液插层、溶液混合、熔体母料混合三种复合方法成为可能，有利于提高复合材料的导电性能；用熔体母料法制备复合材料时，增大gPP用量，能降低Φ_c值，提高导电性。制备方法对复合材料的导电性能有重要影响，以溶液插层法最好，溶液混合法次之，熔体混合法较差，其中又以熔体直接混合）法最差。复合材料中膨胀石墨分散相的形态和内部微结构是决定复合材料导电性能的支配因素，这是不同配方和制备方法制得复合材料的导电性能存在明显差异的本质原因。

纳米复合技术的发展也为高分子导电复合材料的制备和改性提供了新的可能性和途径。有研究使用导电纳米材料导电粉末改善PP的电性能，发现能够降低其体积电阻率。添加量较低时，体积电阻率变化不大，当添加量达到23.1%后，PP的体积电阻率急剧下降。

2.5.10 双向拉伸聚丙烯薄膜

双向拉伸聚丙烯（BOPP）薄膜生产技术自1958年意大利蒙特卡蒂公司首创，1958年和1962年欧美及日本相继开始生产至今。全世界共有200多家生产厂近500条生产线，产量约为3 108.8 kt/a。我国从1973年开始研究开发BOPP薄膜的有桂林电器科学研究所、嘉兴绝缘材料厂、晨光化工研究所等单位。1981年，燕山石化与布鲁克纳公司签订合同，在我国首次引进BOPP薄膜生产线。从开发、引进到现在，我国BOPP薄膜生产厂达71家，生产线已发展到117条，其中进口生产线110条，国产生产线7条，设计能力约达1 250 kt/a，2000年的生产能力为500 kt，2002年供需差距不大，需大于供10%～15%。

BOPP薄膜，由于分子链或特定的结晶面在拉伸方向上定向，所以结晶度、拉伸强度、拉伸弹性模量、抗冲强度、撕裂强度、曲折寿命等均较未拉伸PP薄膜有显著提高，其耐热性、耐寒性、透明性、气密性、防湿性、光泽和电绝缘性也有所改善，撕裂传播性减小。两者主要物性比较如表2.2-72所示。BOPP薄膜还可和其他特殊性能的材料如EVA（乙烯-醋酸乙烯共聚物）、PVDC（聚偏氯乙烯）等复合，进一步提高或改善性能。作为高透明度包装材料，广泛应用于食品、医药、轻工、化工、烟草等领域。

表2.2-72 BOPP薄膜与未拉伸薄膜性能的比较

指标	BOPP薄膜	未拉伸薄膜
拉伸强度/MPa	1.3～2.5	0.2～0.4
伸长率/%	40～150	300～60
拉伸弹性模量/MPa	20～25	6～9
耐撕裂传播/N·m^{-1}	2.7～5.8	19.3～212.3
冲击强度/kJ·m^{-1}	59	7.87
曲折寿命/次	>10 000	
摩擦系数	0.4～0.5	0.4
浊度（0.025 4 mm）/%	1～2	2～4
热收缩率	1～8	0
使用温度范围/℃	-50～120	0～120
水蒸气透过率/g·（m^2·0.1 mm·24 h）$^{-1}$	1.1～1.3	3.3
氧气透过率/g·（m^2·0.1 mm·24 h）$^{-1}$	240	600
介电强度/kV·mm^{-1}	130～200	30～110
体积电阻率	10^{16}	10^{16}

PP薄膜的拉伸有平面拉伸和管状拉伸两种。平面拉伸又分为单轴拉伸和双轴拉伸。而双轴拉伸又有逐次双轴拉伸和同时双轴拉伸之分。常用的双轴拉伸为管式拉伸、逐次双轴拉伸和同时双轴拉伸等几种。其制法是将PP厚膜预热到熔点以下、玻璃转变温度以上，即130～170℃，沿管状膜的纵横向（或平膜的两个轴向）拉伸3～10倍，从性能和成品率方面考虑，纵向拉伸5～8倍，横向拉伸6～8倍为好。拉伸后在保持拉紧的条件下，于120～160℃进行热处理，使横向收缩10%～30%，纵向收缩15%以下，使其消除拉伸所产生的形变应力，冷却后即制得热稳定性较好的BOPP薄膜。若不进行热处理，使拉伸薄膜直接冷却，将拉伸所产生的形变应力冻结，便可制成双轴拉伸收缩薄膜，当再次加热时就会产生收缩作用。

BOPP薄膜所用的专用树脂多为PP均聚产品，主要性能为：MFR 2～3 g/10 min，等规度96%～98%，拉伸强度不小于30 MPa（见表2.2-73），并符合国际食品卫生标准。

表2.2-73 BOPP薄膜专用树脂性能

项目	性能
熔体流动速率/g·（10 min）$^{-1}$	2.5～3
拉伸屈服强度/MPa	35～36
屈服伸长率/%	12
弹性模量/MPa	1 600～1 760
洛氏硬度 R	99
冲击韧度（23℃）/J·m^{-2}	43～50
热变形温度（0.45 MPa）/℃	100

目前，我国BOPP薄膜专用树脂主要生产企业有燕山石化

公司、齐鲁石化、上海石化、扬子石化、广东茂名石化等公司。

BOPP薄膜除具有非拉伸PP薄膜的用途外，还可广泛用作收缩薄膜、复合薄膜基材、电容器薄膜、黏胶带基材、透明胶纸基材等。其薄膜和复合薄膜主要用作食品软包装、重包装、收缩包装、钢板印刷转印膜和电线电缆包装及服装、纺织物和杂品包装等。生产单位主要包括广东佛山塑料集团公司等。

2.5.11 玻纤增强聚丙烯

表2.2-74给出了未增强聚丙烯与玻璃纤维增强聚丙烯的性能比较。

表2.2-74 未增强PP与GFRPP的性能

性能	材料		
	未增强PP	20%玻璃纤维增强PP	30%玻璃纤维增强PP
拉伸强度/MPa	28.9	51.7	55.1
伸长率/%	200~700	2.2	2.1
剪切强度/MPa		34.5	41.3
压缩强度/MPa	41.3	44.8	48.2
挠曲强度/MPa	41.3~55.1	68.9	72.3
弹性模量/MPa	1 378	5 768	6 201
热变形温度/℃		121	121
热胀系数/10^{-5} K^{-1}	4.5	2.4	2.4
相对密度	0.9	1.04	1.13

在填充改性PP时，为了得到性能优良的增强PP，应当注意PP的性能，玻璃纤维（或其他无机填料）的种类和含量；玻璃纤维长度或填料粒度，PP与玻璃纤维（或填料粒子）的界面化学、成形工艺与设备等问题。玻璃纤维的机械强度很高，其单丝的抗拉强度为1 471~3 923 MPa，而弹性模量高达450~1 050 MPa，约为聚丙烯树脂弹性模量的30~60倍。玻璃纤维不但本身机械强度高，而且原料来源丰富，易于加工，因此是一种很理想的增强材料。

在选择玻璃纤维做增强材料时要注意纤维的性能、单丝直径、单丝长度、纤维含量等方面的问题。

用于增强聚丙烯的玻璃纤维主要是E玻璃纤维、A玻璃纤维和C玻璃纤维。

E玻璃纤维是一种无碱玻璃纤维，其特点是力学性能高、电绝缘性和耐水性很好。

C玻璃纤维是一种含碱10%左右的中碱纤维，主要特点是耐酸性，用其增强的聚丙烯可在微酸性环境下使用。

A玻璃纤维是高碱性玻璃纤维，含碱量高达15%。其增强性能不如E、C玻璃纤维。但A玻璃就是窗玻璃和玻璃瓶，原材料容易得到，价格低廉，仍是一种用量相当多的玻璃纤维。表2.2-75是中碱和无碱玻璃纤维对增强聚丙烯性能的影响。

表2.2-75 中碱和无碱玻璃纤维对增强聚丙烯性能的影响

品种	含量	拉伸强度/MPa		弯曲强度/MPa		缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	
		干态	水煮390 h	干态	水煮390 h	干态	水煮390 h
无碱玻璃纤维（E玻璃纤维）	30	74.0	66.9	103.5	88.5	9.5	6.2
中碱玻璃纤维（C玻璃纤维）	30	61.8	53.8	90.0	78.7	7.25	3.9

含碱玻璃纤维增强效果低、耐水性差的弱点，可以通过表面处理来改善其性能。例如将含碱玻璃纤维经热清洗脱蜡后，用5%的硝酸锌溶液浸泡，然后被覆有机硅烷憎水剂。经如此处理后，含碱玻璃纤维的物理力学性能接近用同样方法处理过的无碱玻璃纤维。

纤维增强聚合物基复合材料，只有形成有效的界面黏结才能具有优良的性能。对玻璃纤维增强热固性塑料或极性热塑性树脂复合材料，可采用偶联剂对玻璃纤维进行表面处理，使树脂与玻璃纤维表面形成化学键，从而获得有效的界面粘接。对玻璃纤维增强聚丙烯复合材料，由于聚丙烯的分子链是饱和的和非极性的，不能与偶联剂反应而形成化学键，因此很难通过对玻璃纤维进行偶联剂处理的方法获得良好的界面粘接。

为提高玻璃纤维与PP的界面黏结强度，人们采用各种方法对玻璃纤维进行表面处理，由于玻璃纤维表面含有大量的硅醇基，因此以硅烷偶联剂处理为基础的两种方法得到重视和发展。其一是采用浸润剂对玻璃纤维直接浸润。浸润剂中除了含有偶联剂以外主要是聚合物成膜剂，选用与聚丙烯相容性好的聚合物成膜剂，可有效地提高界面黏结强度，其二是对玻璃纤维进行表面接枝，先对玻璃纤维表面进行偶联剂处理，然后引入过氧化物、功能化聚丙烯或者柔性橡胶层，该法在优化界面层结构方面具有很好的应用价值。另外，向聚丙烯基体中添加功能化聚丙烯也可有效地提高界面黏结强度，所谓功能化PP是马来酸酐或丙烯酸与PP的接枝共聚物。它可以为基体提供极性基团与偶联剂形成化学键，从而使界面强度得以提高。总的来讲，玻璃纤维与PP的黏结方式主要有两种：一是物理结合，物理结合的强弱与基体树脂与玻璃纤维表面的相容性有关；二是化学键结合，在玻璃纤维表面引入过氧化物或在基体中添加功能化PP引入活性点，与玻璃纤维表面的偶联剂形成化学键结合，可使界面结合强度明显提高。若玻璃纤维表面与基体树脂的相容性好又可形成化学键，则界面强度得到最大程度的提高。界面柔性橡胶层的引入，可以消除界面残余应力，在优化界面设计和提高材料宏观性能方面具有很好发展前景。

GFRPP中纤维含量不同，引起的性能变化也不同。玻璃纤维含量升高，强度增加、模量提高；流动性下降，尺寸收缩率降低。然而这些性能的改变与纤维含量的增加，并不是绝对地成正比例关系。当纤维含量在40%以内，力学性能随纤维含量的增加而成正比例增加；当纤维含量超过40%，力学性能增加不明显，反而随着含量的增加，流动性能显著下降，加工性能很差，甚至不能用于直接加工。所以在GFRPP中，纤维含量不宜超过40%。

GFRPP的加工过程中，玻璃纤维含量可通过玻璃纤维股数多少、螺杆转速及树脂的进料量来控制。还要注意，玻璃纤维只有达到一定长度值后才能传递应力，起到增强作用。一般认为挤出造粒时玻璃纤维长度应控制在0.5~1.0 mm。为了避免玻璃纤维过度断裂，降低机器磨损，玻璃纤维应从机筒中部加料口加入。生产中其长度由挤出机的操作变量和螺杆组合构型决定，操作变量包括螺杆转速、机头压力、机筒温度和玻璃纤维加入量。可根据实际情况进行调节。玻璃纤维加入后排气一定要完全，真空度应尽可能高，否则将导致挤出不稳定，粒料呈闭孔发泡状，影响外观，冲击性能较低等一系列问题。

玻璃纤维在聚丙烯基体中，对聚丙烯的结晶有成核作用，可能使界面区形成横穿晶，这种横穿晶对界面黏结强度有很大的影响。玻璃纤维增强结晶性聚合物中横穿晶的形成、形态以及对材料性能的影响也是近年来的一大研究热点。

2.6 使用建议

PP 的成形加工性能与 PE 基本相同，主要不同之处是 PP 比热小，流动性随温度变化的敏感性大。PP 不加添加剂而暴露在大气中 12 天左右就发脆，室内放置 4 个月就变质，在 150℃下压制，只需 0.5 h 就脆化而无法加工。因此，PP 树脂及其制品在成形时必须添加防老助剂，抑制和延缓其老化过程。

PP 在加工前树脂不必干燥。加工操作的熔化温度为 210 ~ 250℃之间，注射压力不小于 68.9 MPa 成形为宜。PP 的成形收缩率为 1.0% ~ 2.5%。

PP 在室温以上抗冲强度较高，但因脆化温度较高，使其低温冲击韧性很差。低温脆性是 PP 的缺点，可以用少量 (4% ~ 15%) 乙烯与丙烯进行共聚合反应而制得共聚物加以改进。为了进一步提高 PP 的抗冲强度，可加入 PE、EPR 和 EVA 等韧性好的聚合物进行共混改性。PP 分子链如果在制品中能按一定方向排列定向，则制品沿分子链定向方向的抗抗冲强度较高。PP 塑料制品在缺口处很容易由于应力集中而遭到破坏。因此，在设计制品时，应竭力避免缺口、夹角以及其他足以引起应力集中的结构因素。

PP 的表面硬度不如聚苯乙烯，但优于 PE，比 PE 更耐划痕，表面更光泽。表面硬度随等规度及熔融指数的提高而增加。PP 的刚性也与等规度、结晶度和熔融指数有关。总之，PP 的硬度、刚性和屈服强度随等规度、结晶度和熔融指数的增加而增加，而抗冲强度和韧性则下降。

2.7 牌号与性能

表 2.2-76 ~ 表 2.2-77 给出了部分厂家聚丙烯、聚丙烯共聚物以及聚丙烯共混物牌号、性能与用途。

表 2.2-76 燕山石油化工公司 PP 牌号与性能

类别	牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	等规指数/% ≥	拉伸强度/MPa≥	悬臂梁冲击强度/J·m^{-1} ≥	用途
注塑均聚	1200	0.4 ~ 1.0	97.0	28.0		机械零件和汽车部件
	1300	0.9 ~ 2.1	96.0	28.0	19 (23℃)	机械零件和汽车部件
	1301	1.3 ~ 2.1	97.0	28.0		耐热机械零件和汽车部件
	1301A	1.3 ~ 2.1	96.0	28.0		耐高温机械零件和汽车部件
	1400	1.8 ~ 4.2	96.0	28.0	17 (23℃)	汽车部件、家具等
	1401	2.2 ~ 3.8	97.0	28.0		耐热电器部件和电子部件
	1401A	2.2 ~ 3.8	96.0	28.0		耐高温电器部件和电子部件
	1402	2.2 ~ 3.8	97.0	28.0		抗紫外线（室外）
	1402A	2.2 ~ 3.8	96.0	28.0		抗强紫外线（室外）
	1403	2.2 ~ 3.8	96.0	28.0		抗静电
	1405	2.2 ~ 3.8	96.0	28.0		耐铜腐蚀的电器部件和电子部件
	1406A	2.2 ~ 3.8	96.0	28.0		耐强铜腐蚀的电器部件和电子部件
	1600	4.2 ~ 9.8	96.0	28.5	15 (23℃)	家庭用品、玩具、小型容器等
	1601	5.0 ~ 9.0	97.0	28.0		耐热电器部件和电子部件
	1603	5.0 ~ 9.0	96.0	28.0		抗静电
	1606	5.0 ~ 9.0	96.0	28.0		耐铜腐蚀的电器部件和电子部件
	1700	6.6 ~ 15	96.0	29.0	15 (23℃)	篮子、盘子等
	1900	30 ~ 50	96.0	28.0		一般用途，超高流动性，杯子、盘子等
	1900G	30 ~ 50	95.0	31.0		高刚性、透明型
注塑共聚	1300	0.8 ~ 2.2		20.0	23 (－20℃)	高抗冲强度、中等流动性，啤酒和软饮料瓶、筐、工具箱、吹塑制品等
	1333	0.9 ~ 2.0		18.0	30 (－20℃)	高抗冲强度、中等流动性，室外用啤酒和软饮料瓶、筐、工具箱、吹塑品
	1430	1.7 ~ 3.4		20.0	20 (0℃)	高抗冲强度、外观好、中等流动性，水果和蔬菜的运输箱、面包箱、各种容器等
	1530	3.5 ~ 6.5		20.0	20 (0℃)	高抗冲强度、耐白化、高流动性、电池外壳、各种容器
	1610	6.5 ~ 10		20.0	10 (23℃)	篮子、盘子等
	1830	13 ~ 23		20.0	60 (23℃)	高抗冲强度、很高流动性、汽车部件、电器部件、大型杂件等
挤塑均聚	2301	1.1 ~ 1.9		28.0		高强度编织袋和绳索
	2302	1.1 ~ 1.9	97.0	28.0		室外用高强度编织袋和绳索
	2401	1.4 ~ 3.2	96.0	28.0		编织袋和编织膜

续表 2.2-76

类别	牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	等规指数/%≥	拉伸强度/MPa≥	悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}≥	用途
	2402	1.8~3.2	96.0	28.0		室外用编织袋和编织膜
	2601	4.5~8.5	96.0	28.0		绳索
	2602	4.5~8.5	97.0	28.0		室外用绳索
薄膜均聚	2300	1.1~1.9	97.0	28.0		双向拉伸薄膜、用于食品、衣服及杂品包装等
	2600	5.7~13	96.0	30.0		管膜、用于食品、衣服及杂品包装等
	2605	5.0~9.0	96.0	28.0		流延膜，用于食品、衣服及杂品包装等
	2705	8.5~14	96.0	28.0	10（23℃）	流延膜，用于食品、衣服及杂品包装等
薄膜共聚	2610	6.5~10	96.0	20.0	10（23℃）	管膜、用于食品、衣服及杂品包装等
	2611	6.5~10		20.0	10（23℃）	流延膜和涂层膜，用于食品、衣服及杂品包装等
	F650	6.5~10		20.0	10（23℃）	低温下具有优良抗冲强度的管膜，用于食品、衣服及杂品包装等
	F651	6.5~10		20.0		低温下具有优良抗冲强度的流延膜，用于食品、衣服及杂品包装等
纤维均聚	3400	1.8~3.2	97.0	28.0		单丝
	3401	1.8~3.2	96.0	28.0		高韧性纱、复丝
	3402	1.4~3.2	96.0	28.0		抗紫外线单丝
	3600	4.5~8.5	97.0	28.0		地毯用单丝和短纤维
	3700	9.0~17	96.0	28.0		地毯用单丝和短纤维
	3800	10~18	97.0	21.0	15（23℃）	编织品用复丝和短纤维
吹塑均聚	4200	0.4~0.7	97.0	28.0		复丝和短纤维、较好的加工性能，编织品等
吹塑共聚	4230	0.4~0.7		20.0	60（-20℃）	高刚度，中空成形，管材、板材等
薄膜均聚	2400	0.9~2.1	96.0	29.0		双向拉伸薄膜，用于食品、衣服和杂品包装等
纤维均聚	3702	8.4~20	96.0	29.0		纺织品用复丝和短纤维（室外）
注塑均聚	C1300	1.1~1.9	97	31		机械零件及汽车部件
	C1400	2.2~3.8	97	31		汽车部件、家具等
	C1401	2.2~3.8	97	31		耐热电器部件、电子部件
	C1402	2.2~3.8	97	31		抗紫外线（室外）
	C1403	2.2~3.8	97	31		抗静电
	C1600	5.2~8.8	97	31		家庭用品、玩具、小型容器等
	C1700	8.2~14	97	31		筐子、盘子等
	C1900	30~50	97	31		一般用途、超高流动性、杯子、盘子等
	C1900G	30~50	96	39		高刚性、透明型
注塑共聚	C1340	0.98~2.0		28	8（-20℃）	高抗冲强度、中等流动性，啤酒和软饮料瓶、筐
	C1540	4.3~6.3		28	8（0℃）	高抗冲强度、高流动性，电池外壳、各种容器等
	C1640	8.5~12		28	5.5（0℃）	筐子、盘子等
	C1740	22~28		28		高抗冲强度、高流动性，汽车零件、家庭电气零件，大尺寸货箱
	C1940	40~50		28		高抗冲强度、超高流动性，汽车零件、家庭电器零件
挤塑均聚	C2301	1.1~1.9	97	31		高强度编织袋和绳索
	C2401	1.7~2.9	97	31		编织袋和编织膜
	C2601	4.5~8.5	97	31		绳索

续表 2.2-76

类别	牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	等规指数/%≥	拉伸强度/MPa≥	悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}≥	用途
薄膜均聚	C2300	1.1~1.9	95	29		双向热拉薄膜。用于食品、衣服及杂品包装等
	C2600	5.7~13	97	31		管膜，用于食品、衣服及杂品包装等
	C2605	5.0~9.0	97	31		流延膜，用于食品、衣服及杂品包装等
	C2705	8.5~14.5	97	31		流延膜，用于食品、衣服及杂品包装等
纤维均聚	C3400	1.8~3.2	97	31		单丝
	C3600	4.5~8.5	97	31		地毯用单丝和短纤维
	C3700	9.0~17	97	31		编织品用复丝和短纤维
	C3800	10~18	97	32		较好的加工性能，复丝和短纤维、编织品等
吹塑均聚	C4200	0.4~0.7	97	31		高强度，中空成形、管材板材等
吹塑共聚	C1240	0.5~0.9	97	28		很高抗冲强度、高刚性，中等和大尺寸吹塑制品、管板等

表 2.2-77 上海石油化工股份有限公司 PP 牌号与性能

类别	牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	等规指数/%≥	拉伸强度/MPa≥	悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}≥	用途
注塑均聚	M1600（V30G）	10~22	94	29.4	15.7（23℃）	日用品、玩具、包装
注塑共聚	M150U（EPS30U）	0.82~2.2		20.6	15.7（23℃）	周转箱
	M150R（EPS30R）	0.9~3.1		20.5	15.7（23℃）	周转箱、重型包装
	M350R（EPT30R）	2~5		23.5	23.5（23℃）	汽车工业、家具
	M700R（EPC30R）	4.2~9.8		23.5	15.7（23℃）	汽车工业、蓄电池
	M800U（SP179）	4.8~11.2		17.6	23.5（23℃）	自动部件
	M1300R（EPF30R）	8.1~17.9		24.5	15.7（23℃）	包装、日用品
	M2101R（HHP1）	15~25		19.6	29.4（23℃）	洗衣机内桶
	M2101R（HHP2）	15~25		19.6	29.4（23℃）	洗衣机内桶
挤塑均聚	M030（D60P）	0.18~0.42	94.5	27.5		管材
	M070（Q30P）	0.5~0.9	94.5	28.4		型材
	T300（T30S）	2.0~4.0	94.5	28.5		扁平丝
挤塑共聚	M080M（EPQ30M）	0.5~1.1		23.5		波纹板
薄膜均聚	F180（S38F）	1.2~2.4	94.5	28.5		双向拉伸薄膜、层压板
薄膜共聚	F800E（EP1X35F）	5.5~12.5		25.5	15.7（23℃）	平膜挤出
纤维均聚	Y600（C30S）	3.5~7.5	94.5	28.9		单丝、注塑品
	Y1200（F30S）	8.5~19.5	94.5	29.4		粗旦短纤维、地毯
	Y2600（Z30S）	16~34	94	28.4		烟用滤嘴纤维、细旦短纤维
	Y3000（H30S）	22~48	94	28.4		粗旦棉短纤维
吹塑均聚	1800（X30S）	5.0~11.0	94.5	29.4		日用品包装、玩具
	1900（X37F）	6.0~13.0	94.5	29.4		吹塑
吹塑共聚	D80E（EP2S34F）	1.2~2.4		22.5	15.7（23℃）	热收缩薄膜

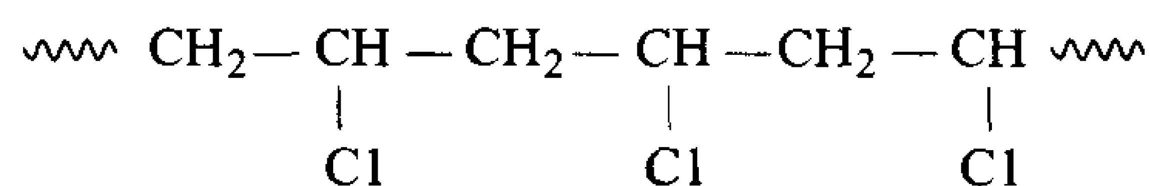
3 聚氯乙烯

3.1 结构与性能

3.1.1 聚氯乙烯的结构特征

聚氯乙烯（PVC）分子链中含有强极性的氯原子，分子间作用力大，这使 PVC 制品刚性、硬度、力学性能较好，难燃性能优异，但介电常数和介电损耗角正切值比 PE 大。PVC 树脂含有聚合反应中残留的少量双键、支链及引发剂残基，加之两相邻碳原子之间含有氯原子和氢原子，易脱氯化氢，使 PVC 在光、热作用下易发生降解反应。PVC 分子链上的氯、氢原子空间排列基本无序，制品的结晶度低，一般只有 5%~15%。

PVC分子式$\{CH_2-CHCl\}_n$，分子链节主要以头-尾相连接方式排列：



除正常结构的PVC以外，还存在不正常的结构，主要为：头头结构，支链，不稳定氯原子，不饱和双键，含氧基团，间同立构等。PVC分子中的短支链一般是由大分子内链转移引起，而长支链则由分子间链转移引起。

PVC分子中不稳定氯原子（Cl_L）指链端烯丙基氯原子（Cl_{A1}）、链内烯丙基氯原子（Cl_{A2}）和叔碳氯原子（Cl_T）三种。通常认为在1 000个单体单元中不稳定氯原子为0.6～2.5个，其中Cl_A约0.5～2.5个，Cl_T约0.16～1个。

PVC分子中的不饱和双键指内部双键和端基双键。通常认为不饱和双键主要与向VCM链转移有关，也与歧化终止有关。

PVC分子中的含氧基团指羰基烯丙基氯原子（$\sim\sim C(=O)-CH=CH-CHCl\sim\sim$）、过氯化氢、过氧化物等，与VCM和聚合釜中残留的CO发生共聚以及聚合、干燥、储存中的氧化作用有关。

PVC颗粒是一种多层次的结构，大致可分为三个层次，即亚微观形态、微观形态和宏观形态。亚微观形态的尺寸在0.1 μm下，自初级粒子核和原始微粒构成，用电子显微镜才能观察到。微观形态的尺寸在0.1～10 μm范围内，由聚结体和初级粒子构成，显微镜就可以观察到。宏观形态的尺寸在10 μm上，由颗粒和亚颗粒构成，肉眼即可分辨。

采用不同聚合方法得到的PVC颗粒，其亚微观形态实际上是一致的，微观形态也极为相似，而宏观形态则有显著差别。正是由于宏观形态的差别，才造成表面积、孔隙率、吸收增塑剂性能、热加工塑化性能以及单体脱吸性能等的变化。必须指出，在颗粒的外部一般都有一层表面皮层，只是不同聚合方法所得到的颗粒的表面皮层是不一样的。本体聚合法得到的颗粒表面不存在皮膜，聚结体成一次粒子直接暴露在表面上，但某些情况下得到的颗粒表面有一层高度熔合的次表面"皮"；悬浮聚合法得到的颗粒表面是分散剂与VCM的接枝共聚物的粗糙多孔的皮膜，膜厚度0.25～1 μm乳液聚合法得到的颗粒表面则覆盖着低相对分子质量的表面活性剂。表面皮层将对热稳定性、单体脱吸性能、化学发泡性、透明性、电绝缘性、色泽等产生影响。此外，悬浮法PVC树脂还有紧密性树脂和疏松型树脂之分。前者颗粒表面光滑、细小且分布较宽，表观密度较高，内部是有小孔的、致密的乒乓球状树脂；后者为表面粗糙、颗粒较粗且分布较窄、表观密度较低，内部多孔疏松的棉花球状树脂，其吸收增塑剂的性能、塑化性能、成形加工性能以及制品性能明显优于前者。

3.1.2 聚氯乙烯的性能

PVC为极性聚合物，具有较好的物理力学性能、优异的介电性能、优良的耐化学腐蚀性能、着色性能，且其性能可以通过适当添加剂加以调节，但其热稳定性差、脆性大。

通常PVC树脂的聚合度500～1 500，也有1 500～4 000高聚合度。相对分子质量分布指数约为2。相对分子质量高，力学性能增高，玻璃化转变温度上升，热稳定性和耐低温性变好，但熔体黏度增大，成形加工性变差。

PVC树脂为白色或淡黄色的粉末，相对密度为1.35～1.45；其制品的软硬程度可通过加入增塑剂的份数多少调整，制成软硬相差悬殊的制品，因而PVC塑料有硬质和软质之分，不加增塑剂或加少量增塑剂（<10%）的为硬质PVC塑料，随着增塑剂用量增加，又可分为半硬质PVC塑料（10%～30%）和软质PVC塑料（>30%）。纯PVC的吸水率和透气性都很小。

PVC具有较高的硬度和力学性能，并随分子量的增大而提高，但随温度的升高而下降。PVC中加入增塑剂份数不同，对力学性能影响很大，一般随增塑剂含量增大，力学性能下降；硬质PVC的力学性能好，其弹性模量可达1 500～3 000 MPa；而软质PVC的弹性模量仅为1.5～15 MPa，但断裂伸长率高达200%～450%。PVC的耐磨性一般，硬质PVC的静摩擦系数为0.4～0.5，动摩擦系数为0.23。它们的物理力学性能见表2.2-78。

表2.2-78 PVC制品的物理力学性能

项目	硬质PVC	软质PVC
密度/g·cm⁻¹	1.4～1.6	1.2～1.4
制品收缩率/cm·cm⁻¹	0.001～0.005	0.010～0.050
吸水性（浸24 h/%）	0.1～0.4	0.25
拉伸强度/MPa	35～55	10～21
断裂伸长率/%	2～40	100～450
拉伸模量/GPa	2.5～4.2	—
压缩强度/MPa	55～90	6.2～11.7
弹性模量/GPa	1.5～3.0	0.015
弯曲强度/MPa	80～110	—
弯曲模量/GPa	2.1～3.5	—
冲击韧度（缺口）/kJ·m⁻²	22～108	随增塑剂量而定
邵氏硬度	D65～85	A50～100
静摩擦系数	0.4～0.45	-
动摩擦系数（棉布）	0.23	0.45

PVC的热稳定性十分差，受热分解脱出氯化氢（HCl），并形成多烯结构。PVC加热到100℃，就开始脱HCl；达到130℃时，已比较严重，超过150℃，则脱HCl十分迅速。与此同时，PVC的颜色也逐渐发生变化，由白-微红-粉红-浅黄-褐色-红棕-红黑-黑色。而PVC的熔融温度为160℃，因此纯PVC树脂难以用热塑性方法加工。PVC的线膨胀系数较小，具有难燃性，其氧化指数高达45以上。PVC的脆化温度在－60～－50℃，加工温度通常在160～210℃范围内，与树脂相对分子质量和是否增塑有关。PVC的玻璃化转变温度（T_g）与聚合温度有关，工业上的PVC树脂的T_g通常在75～85℃范围内，但随着聚合温度从－75℃上升到125℃，树脂的T_g则从101℃下降到68℃。表2.2-79所示为PVC的热性能。表2.2-80为PVC树脂型号及用途。

表2.2-79 PVC树脂的热性能

项目	硬质PVC	软质PVC
热导率/W·(m·K)⁻¹	0.12～0.29	0.12～0.16
比热容/J·(kg·K)⁻¹	104 6.6～146 5.3	125 6～209 3.3
线胀系数/10⁻⁵K⁻¹	5～18.5	7～25
连续耐热温度/℃	65～80	65～80

PVC电性能较好，但由于其本身极性较大，其电绝缘性不如PE和PP，介电常数、介电损耗角正切值和体积电阻率较大；PVC的电性能受温度和频率的影响较大，尤其是受热分解产生的氯离子更将导致其电绝缘性能的明显下降，本身的耐电晕性又不好，这些都限制了PVC在高压电缆和通讯电缆上的应用，一般只适用于中低压和低频绝缘材料。PVC的电性能与聚合方法有关，悬浮法较乳液法好，还受添加剂

的种类影响较大。

PVC分子中氯含量为56.8%，是难燃材料，具有自熄性。其燃烧热约16.7 kJ/kg，引火点高于530℃，发火点高于530℃，按照加入增塑剂量的多少，氧指数将发生不同程度的下降。

PVC在光，特别是紫外线（290~400 nm）的作用下，会发生降解，脱出HCl并形成多烯结构。但是，仅受光照射降解过程十分缓慢，因此，PVC的耐候性较优秀。然而，当光和热同时作用于PVC时，则降解过程将变很很激烈。对PVC的热降解（避光）和光热降解（见光）以及不同波长条件下脱HCl进行研究发现：PVC的光热降解是其热降解情况下的3~8倍（依光强变化），而在紫外线照射下的热降解可达纯粹热降解时的十余倍。

表2.2-80 PVC树脂型号及用途

项目 \ 型号	SG1 (SG150)	SG2 (SG140)	SG3 (SG130)	SG4 (SG120)	SG5 (SG110)	SG6 (SG100)	SG7 (SG90)	SG8 (SG80)
黏数/$mL \cdot g^{-1}$	156~144	143~136	135~127	126~119	118~107	106~96	95~87	86~73
K值	77~75	74~73	72~71	70~69	68~66	65~63	62~60	59~55
平均聚合度			1 350~1 250	1 250~11 50	1 100~1 000	950~850	850~750	750~650
杂子粒子数/个	16	16	16	16	16	20	20	
<								
挥发物含量/%	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40
<								
表观密度/$g \cdot mL^{-1}$	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.48	0.48	0.48
>								
筛余物/% <								
0.25 mm筛孔	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
0.063 mm筛孔	90	90	90	90	90	90	90	90
"鱼眼"数/个·$(400\ cm^2)^{-1}$	20	20	20	20	20	20	30	30
<								
增塑剂吸收量/(g/100 g树脂)	27	27	26	23	20	18	18	14
>								
160℃，10 min后白度/%	74	74	74	74	74	74	70	70
>								
水萃取液电导率/$S \cdot m^{-1}$	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}					
<								
<								
主要用途	高级电绝缘料	电绝缘材料，薄膜，软制品	电绝缘材料，人造革，薄膜	硬管，型材，薄膜，人造革	硬管，型材，硬片，单丝	板材，型材，注塑件，焊条	注塑件，中空制品，薄膜，片材，板材	注塑件，中空制品，薄膜，片材

硬质PVC塑料耐酸、碱介质和这类溶液，但与使用温度和介质浓度等条件有关，PVC用于强氧化剂时，特别是在较高温度及较大浓度下不够稳定。PVC对水、汽油、乙醇等是稳定的，但不耐大部分有机溶剂，如芳烃、氯代烃、酮类及酯类。

经适当配合的PVC，可以制成透明的制品，其折射率为1.52~1.55，透光率为76%~82%。

3.2 分类及特性

PVC树脂根据合成方法不同，其性能有所差别。一般有悬浮法、乳液法、本体法、溶液法和微悬浮法五种。我国主要是悬浮法和乳液法二种。本体聚合由于不加溶剂，无悬浮剂和乳化剂，产品质量上清洁度高，但反应放出的大量热，不易排出，反应剧烈，不易控制。溶剂聚合使用大量有机氯化物为溶剂，溶剂毒性大，回收费用大，成本高，很少采用。悬浮法工艺成熟，产品综合性能优良，后处理简单，产品用途广，因此，国产PVC树脂中85%是悬浮法生产的。乳液法易于连续化生产，工艺比较复杂，后处理工序多，生产的产品，主要用于生产PVC糊。因为只有乳液树脂在增塑剂下可成糊，然后由糊进行浸渍、涂布、蘸塑等加工。微悬浮法综合了悬浮法和乳液法的优点，但其工艺仍相当复杂，应用不多。

按分子量的大小分可将PVC分成通用型和高聚合度型两类。通用型的平均聚合度为500~1 500，高聚合度型的平

均聚合度大于1 700以上。我们常用的PVC树脂大都为通用型。PVC树脂的性能取决于分子量大小。聚氯乙烯树脂分子量的大小虽然各国测试方法不同，但大都用黏度来表示，黏度越高分子量越大。分子量与性能的关系，一般为：一定范围内，分子量增加，力学性能提高，耐寒性增强，热稳定性越好，玻璃化温度越高，成形温度也越高，在溶剂中的溶解度越小。根据树脂分子量的大小，可把聚氯乙烯树脂分成8个型号，详见表2.2-80。

PVC树脂按形态不同可分为粉状和糊状两种，粉状常用于生产压延、注塑和挤出制品，乳液常用于生产人造革、壁纸、儿童玩具及乳胶手套等。按结构不同可分为紧密型和疏松型两种，其中疏松型呈棉花团状，可大量吸收增塑剂，常用于软制品的生产；紧密型呈乒乓球状，吸收增塑剂能力低，主要用于硬制品的生产。

3.3　改性及应用

3.3.1　PVC改性

PVC的改性目标是树脂的专用化和工程化，改性方法有物理方法和化学方法等。使用PVC专用树脂，可生产制品性能和加工性更适宜的均聚PVC专用树脂，除前述的高相对分子质量PVC树脂外，还有超低聚合度PVC树脂、球形树脂、无皮树脂、熔混树脂、消光树脂等。

超低聚合度PVC树脂通常指聚合度小于600的PVC树脂，该树脂常用悬浮聚合法生产。除聚合温度较高(60～80℃)外，在聚合体系上也作了若干调整：如使用复合分散体系（也可加入表面活性剂）、以提高树脂空隙率；采用复合引发体系，以使聚合适度趋于一致，聚合过程平稳，提高树脂质量，减少晶点；采用复合链转移剂体系和合适的添加方式，以控制PVC的相对分子质量，保持反应体系的胶体稳定性等。常用的链转移则是巯基化合物，特别是巯基醚和巯基醇类，以及它们的复合物。

超低聚合度PVC树脂空隙率高，吸油能力较好，塑化快，易于加工，可显著改善硬制品的冲击韧性，常用于高透明PVC制品、注塑制品、搪塑制品、粉末涂料、硬质和半硬质的板、片、膜及地板、人造革、壁纸等。

球形树脂的表观密度高达0.58～0.67 g/cm³，可直接用于干粉料挤出加工管材的设备和技术，故又称高表观密度大口径管树用PVC树脂。

该树脂可用通常悬浮聚合法的工艺过程和设备生产，仅需对配料、加料方式、搅拌速度和形式、工艺条件作适当改进，主要为：采用复合分散剂，即用相对分子质量4 000的羟丙基甲基纤维素和未中和的交联聚丙烯酸酯等高黏度聚合分散剂，并使用低相对分子质量的辅助分散剂，前者可提高树脂的表观密度，后者有利于形成形态高度均一，粒度分布窄的球形颗粒，通常球形（或椭圆形）原粒在93%以上，树脂平均粒径105 μm以上，平均形状系数大于0.95；在体系中使用油溶性表面活性剂或聚合种子物料，使树脂有适宜的孔隙率，既有紧密型树脂的高表观密度，又具有疏松型树脂的高孔隙率、吸增塑剂速度快的特点；采用倒加料法和特殊的原料预混措施，减少亚微粒子和玻璃态树脂的生成，所得树脂流动性好，易加工，热稳定性和冲击韧性均有提高；采用倒加料法，缩短聚合反应时间，提高生产能力。

该树脂用于挤出大口径管材、板材和异型材时，单机生产能力高，制品性能优良，单耗和成本降低，挤出速度可提高2%，是节能、高加工性树脂。此外也可作注射管材、电器外壳等。

消光树脂可采用压花加工、表面涂覆、填充无机物以及改变配方和加工条件等手段满足包装、建材、家具、车辆、服装等行业低光泽度表面制品的要求。然而，其消光效果有限，而消光树脂可以采用通用成形方法得到表面消光、外观良好、光泽度较均一、力学性能和耐热性良好的制品。消光树脂可采用交联PVC树脂的生产方法制得，即用具有两个或两个以上乙烯双键的单体或其聚合物，制得凝胶含量（质量分数）在3%～25%的消光树脂。但这类树脂加工温度较窄，对增塑剂用量有严格限制，二次加工会产生“回光”等。消光树脂可单独使用，也可与通用PVC树脂混用。

无皮膜PVC树脂。悬浮法PVC树脂的皮膜厚约0.01～0.02 μm，是连续的、由分散剂和VCM形成的接枝共聚物。它使PVC树脂热稳定性变差，吸增塑剂能力下降，塑化困难，干混时间长，产品质量差。因此，无皮膜PVC树脂应运而生，生产方法主要有以下两种。使用交联的聚丙烯酸聚合物、交联的苯乙烯和马来酸酐聚合物等的离子敏感性分散剂作主分散剂，在转化率达到某一程度时，加入NaOH解析主分散剂，防止分散剂与VCM发生接枝共聚，消除包封皮膜。采用相转移法减少树脂表面包封皮膜的聚合工艺，即先用单体作连续相聚合，在聚合转化率达到约10%时，加水使聚合体系转化为水连续相。

掺混树脂是一种掺混到糊状PVC树脂中的PVC树脂，粒径在5～150 μm，表观密度大于0.6g/cm³，吸增塑剂率不大于108DOP/g树脂，聚合度650～1 200。用于制糊、降低糊黏度、改善树脂糊的流动性；改善凝胶性能和消光性能；改善力学性能和降低制品成本，通常可替代30%～60%的糊状树脂。

掺混树脂可用悬浮、本体、乳液聚合法生产，以悬浮聚合法较常用。掺混树脂可以是均聚的超低聚合度的PVC树脂，也可以是VCM与醋酸乙烯、DVC、马来酸酯及丙烯酸酯类等的共聚物。可采用通常悬浮聚合法的分散剂和引发剂，使用烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、石油苯磺酸钠或钙、十四烷基酸钠等作主调粒剂，琥珀酸二辛基磺酸钠、氯化石蜡、$C_{16\sim18}$烷基醇及$C_{14\sim16}$烷基酸、次甲基蓝、靛蓝、硬脂酸、环氧乙烷与环氧丙烷嵌段

共聚物、聚氧乙烯壬烷基苯酚醚、氯化钙、硫酸钠等作助调粒剂及品质剂。最好用水溶性蛋白质作分散剂，当转化率达到一定值时，加入蛋白水解酶分解粒子表面残留的蛋白质，利用水溶性蛋白质的两性电解质性质，通过对聚合体系的PH节，以获得所需粒径。

VCM可以与醋酸乙烯、DVC，（甲基）丙烯酸酯不饱和二元羧酸酯、烯烃等形成共聚物。共聚单体的作用：内增塑，改善PVC树脂成形加工时的流动性及树脂的溶解性能；提高PVC的耐热性和冲击韧性。必须指出，随着PVC均聚树脂聚合技术以及热稳定剂、增塑剂、加工助剂等技术的进展，PVC共聚树脂的产量自20世纪70年代中期起有了较大幅度下降。

聚氯乙烯的接枝共聚主要包括以PVC为主链的接枝共聚物和以PVC为侧链的接枝共聚物。

PVC可以用多种塑料或橡胶共混改性，制成宏观上均相、微观上分相的塑料合金，使之工程化，或提高综合性能，或改善某一性能，或赋予某种功能，或改善加工性能，降低成本。PVC与聚甲基丙烯酸甲酯、乙酯、正丙酯、正丁酯、正戊酯、聚丙烯酸甲酯等可以形成完全相溶的共混物；而PVC与低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丁基橡胶等相容性较差，必须使用相容剂（如氯化聚乙烯CPE、EVA、

EPDM、氯化丁苯橡胶等）才能得到性能良好的 PVC 合金。表 2.2-81 为常见的 PVC 合金。

表 2.2-81 常见的 PVC 合金

合金名称	改进的主要性能
PVC/NBR	冲击性，加工性，耐油性，耐臭氧性，耐寒性
PVC/EPDM	低温冲击性，低温挠曲性
PVC/CR	冲击性，耐燃性，耐老化性，耐油性，耐化学药品性
PVC/TPU	冲击性，耐热性，光稳定性，加工性，耐寒性，耐迁移性，耐辐射性
PVC/EVA	冲击性，柔韧性，加工性，热和光稳定性，耐候性
PVC/EVA-g-PVC	耐候性，冲击性，耐寒性，加工性
PVC/E-VAC-CO 共聚物	低温冲击性，耐油性，耐化学药品性，耐磨性，耐污性，耐迁移性
PVC/CPE	冲击性，加工性，热稳定性，耐候性，耐寒性，耐化学腐蚀性，耐油性，耐燃性
PVC/VCM-VAC 共聚物	加工性，冲击性，光稳定性，耐候性
PVC/CPVC	耐热性
PVC/MBS	冲击性，透明性，加工性
PVC/AMBS	冲击性，耐热性，耐候性
PVC/ABS	冲击性，耐热性
PVC/ABS＋增塑剂	冲击性，柔韧性，光泽性，力学性能
PVC/ASA	冲击性，耐候性
PVC/PMMA	加工性，冲击性，耐候性
PVC/聚丙稀酸酯(ACR)	加工性，冲击性，耐候性，光稳定性，透明性，消光性
PVC/SMA	耐热性，加工性，冲击性，耐燃性
PVC/PS	光稳定性，透气性
PVC/SAN	尺寸稳定性
PVC/PE	加工性
PVC/PP	加工性，冲击性
PVC/PIB	冲击性，耐应力性
PVC/交联聚酯	冲击性

3.3.2 PVC 的应用

电器绝线材料：电线的绝缘层，目前几乎完全代替了橡胶。可做电线和电缆的衬套。

化工设备：各种耐化学药品的管道，容器和单元设备。

建筑材料：下水道、废水管、防火或阻火的窗架。加入各种矿物填料制造地板和板壁材料。

交通运输：软聚氯乙烯人造革广泛地用作椅子、防雨布，耐腐蚀和耐曲折性良好。人造革在日常生活用品方面的应用也极广泛，从旅行包到各种箱子、沙发椅、办公用品、家具等。

软聚氯乙烯薄膜，作包装化肥用塑料袋，可以在室外堆放。农用薄膜、人造暖房等用量也很大。硬质聚氯乙烯瓶子的力学性能、光洁度、耐油性、气密性都比聚乙烯好。

PVC 塑料在各领域的应用见表 2.2-82。

表 2.2-82 PVC 的用途

应用领域	主要应用情况
建筑	门窗、建筑板材、型材、线材（如波形板、护墙板、屋面板等）、防水卷材、防水密封材料、装饰材料（壁纸、地板等）、上下水管、泡沫塑料构建等
包装	中空吹塑包装瓶（用于食品、调味品、饮料、化妆品、洗涤品等）、物品软包装薄膜、收缩膜、啤酒瓶盖和饮料瓶内衬等
电子电气	电线电缆绝缘层，电线和电池套管、槽线盒等
农业	地面覆盖薄膜、大棚膜及硬塑料件、农田排灌管道、农网等
汽车	仪表板、后盖板、操纵杆盖板、顶棚衬里、座椅和车身内衬等的表皮、内饰件、电线绝缘层、护套、护管、货车地板等
化工	化工厂通风、排气、输送酸、碱介质及浆液等的耐腐蚀管道、管件及阀门、泵、化工设备衬里、电解槽、酸洗槽、电镀槽、塔器、反应器、烟囱等
其他	凉鞋、拖鞋、盘、管、盆、盒、水池、洗衣板、雨衣、民用薄膜等日用品、医用容器、手轮、螺栓、阀膜、支架、密封材料等

3.4 成形加工

PVC 加工成形的工艺流程为配方、高速捏合、二辊炼胶、二辊拉片冷却、平板机切粒。或者是配方、高速捏合、挤出机挤出造粒。造粒后，可以注射模塑，也可以挤出成形。如果需要压延成形，则二辊炼胶后、直接上压延机压延成形，生产 PVC 片材、人造革、层压板等产品。

PVC 生产成形时，不能没有热稳定剂，即 PVC 一定要先造粒或经各种添加剂混配后才能熔融成形。PVC 配方的原别是：根据制品的使用场合、使用要求；根据原辅料的来源和价格；根据现有的设备和工厂的可能条件。同一种 PVC 制品可以由不同的配方和不同的生产工艺生产出来，配方不是一成不变的，而是随科学技术的进步而变化的。好的配方必须是以成本最低、生产工艺最简单的方法制造出性能上能全面满足使用要求的制品。PVC 配方（质量份）以 100 份的 PVC 树脂为基准，其他添加剂的份数。

PVC 制品有软质、半硬质和硬质之分。当 PVC 制品中增塑剂量在 10 份以下时，为硬质制品，增塑剂用量为 10～40 份时为半硬质制品，增塑剂用量大于 40 份时为软质制品。软、硬质制品，其配方和配方工艺过程均有所不同。

PVC 制品生产的大致配方：增塑剂因硬质、半硬质及软质制品而不同。例如，PVC 热收缩薄膜，硬质，增塑剂含量 3～5 份；PVC 门窗嵌条，软质，增塑剂含量 85～95 份。稳定剂在 5～8 份，内外润滑剂为 0.5～1 份，加工助剂（ACR 或 MBS 或 CPE）为 3～5 份。硬质和软质 PVC 制品加工配方实例如表 2.2-83 和表 2.2-84 所示。

表 2.2-83 硬质 PVC 制品加工配方（质量份）举例 份

组分	品种						
	压延硬片、硬板	压延普通透明薄膜	挤出硬管	挤出透明异型材	挤出焊条	吹塑薄膜	注射硬制品
PVC 树脂	100	100	100	100	100	100	100
平均聚合度		800	1 000～3 000	800			
MBS	0～5	5					3
邻苯二甲酸二辛酯					7	3～10	3

续表 2.2-83

组分	品种						
	压延硬片、硬板	压延普通透明薄膜	挤出硬管	挤出透明异型材	挤出焊条	吹塑薄膜	注射硬制品
环氧大豆油		4					
马来酸有机锡	2～3			2		1	
月桂酸有机锡	0.2～0.5			0.5		0.5	2.5
液体 Ba-Zn 体系		2.0					
粉末 Ba-Zn 体系		0.8					
硬脂酸钙							0.5
硬脂酸镉			0.4～0.6				
硬脂酸钡			0～0.3		2		
三盐基硫酸铅			2.5～3.0		5		
三盐基硬脂酸铅			0.4～0.6				
有机磷							1.5
硬脂酸丁酯					1		0.5
硬脂酸					1		
润滑剂	0.5						0.5
石蜡				0.3（液体）	0.5		0.6
颜料			<0.2	0.01			

表 2.2-84　软质 PVC 制品配方（质量份）举例　　份

组分	品种						
	透明薄膜	电线被覆	透明无毒制品	挤出透明软管	挤出不透明软管	矿山用带材	注射凉鞋鞋底
PVC 树脂	100	100	100	100	100	100	100
平均聚合度					1 000～1 100		
邻苯二甲酸二辛酯	20～50	35～40	40	50～70	40	20	85
邻苯二甲酸二丁酯	0～30						
己二酸二辛酯					10	5	
磷酸三二甲苯酯	20	20				35	
磷酸三壬苯酯	0～1						
水杨酸苯酯	0～1						
环氧大豆油	0～5		5	2～3			5
硬脂酸钡、镉	2～3					10	2
硬脂酸钙、锌			2.5	0.8～1.0			
硬脂酸钙		1	0～2				1
硬脂酸铅						1	
二碱式亚磷酸铅						3	
三碱式硫酸铅		5～7					
亚磷酸酯螯合剂							
硬脂酸	0.5～1	0.3～0.5					
润滑剂							0.5～1
瓷土		15					
氧化锑						5	
碳酸钙					10	10	
炭黑						5	
颜料		1～2			适量		

配方工艺一般包括树脂筛选、输送、计量、研磨、配料、捏合、塑炼、造粒等工序。树脂筛选是除去 PVC 树脂中的机械杂质、分解料及大颗粒等，疏松原料，确保产品质量。常用电磁振动筛和平动筛。研磨是通过研磨作用破坏稳定剂、润滑剂、填充剂、着色调等的凝聚，使之细化，有利于它在树脂中均匀分散，着色均匀，防止制品中产生白点。一般在三辊研磨机上进行。捏合是将树脂、添加剂按配方进行计量后，送入搅拌机，经外加热和剪切力摩擦产生的热逐渐使添加剂均匀分散到树脂中，形成松散、易流动的粉状混和物（即干混料），供塑炼造粒或直接用于成形用。通常采用低速搅拌机、高速搅拌机。塑炼是通过高剪切的混炼设备使于混料塑化或供成形加工用或供造粒用。通常采用开放式炼胶机（双辊开炼机）、密炼机和混炼挤出机进行。造粒是将经过塑化的物料，按成形工艺要求，制成形状不同，颗粒大小基本一致的粒状物料，供成形用。通常用双辊开炼机混炼成不同厚度的片材采用破碎法造粒，或用挤出机塑炼并经多孔口模挤出的条状物料采用旋转切刀热切法造粒。

硬质 PVC 成形温度为 160～185℃，软质 PVC 为 135～155℃，随增塑剂量的多少而有所不同。高速捏合升温不超过 120℃，20～30 min，出料以均匀柔软粉状，用手一捏成团为佳。

PVC 的成形加工工艺可分为挤出、注塑、吹塑、压延、模塑、滚塑、搪塑、涂刮、发泡等。压延成形时，压延温度 145～170℃，压延厚度为 0.05～1.00 mm。PVC 还可以层压，

层压机上加热温度140~180℃，压力2~10 MPa，时间0.5~1 h，板材厚度可以根据需要用压延出来的片材叠加而成。

挤出成形管材、板材、片材、型材时，可以高速捏合后的粉料进料，也可以造粒后的粒料进料。采用渐变型螺杆挤出机，$L/D \geqslant 18$，粉料进料，$L/D \geqslant 25$。温度为进料段130℃、压缩段150~160℃，均化段170~185℃，连接器180~185℃。压缩比2~3，挤出机转速10~70 r/min。

注射成形以粒料进料较佳。PVC成形前不需干燥处理。注射硬质制品149~213℃，软制品注射温度为160~196℃。注射压力：硬制品为69~276 MPa，软制品为55~172 MPa。

食品及药品相接触的场合，应仅用无毒PVC树脂以及无毒的各种助剂。

PVC的热稳定性低和熔融料流动性低是成形加工过程中必须注意的两个特性。成形温度稍高或受热时间延长都将引起PVC热分解反应。只有加入适当的热稳定剂才能在正常的成形温度下顺利成形出质量合格的制品。同时，应注意严格控制温度，模具及流道中应光滑平整无死角。成形后停机前应使用LDPE料清洗机器，防止PVC料在设备中停留分解。重新开车时，应加热到LDPE熔点以上，在PVC粉料熔融加工温度时才能进料，把清洗料挤出后再成形制品。

PVC的成形流动性固然可以选用黏度较低的4型或5型树脂加以改善，但在多数情况下还可以加入适当的润滑剂和加工助剂。有效的加工助剂有：聚丙烯酸酯类（如ACR）、α-甲基苯乙烯的低聚物、甲基丙烯酸酯和苯乙烯共聚物、苯乙烯和丙烯腈共聚物以及氯乙烯和醋酸乙烯共聚物等。

3.5 具体品种

3.5.1 本体法聚氯乙烯

本体法PVC（MPVC）的制造工艺大体上可分为预聚合，聚合（包括脱气与VCM回收、卸料及反应釜清洗），过筛分级与研磨，均化与储存包装4部分。每部分又可分为若干工序。

MPVC树脂，是在没有水和分散剂，只有VCM、引发剂和少量助剂的条件下生产的。因此与SPVC相比，MPVC粒子表面没有分散剂保护膜，加工时添加剂可渗入粒子内部，可减少加工助剂用量而起到相同效果；MPVC杂质少，加工制品透明性好；制品中未塑化粒子和鱼眼缺陷少；与相同K值的SPVC相比，MPVC的表观密度、孔隙率、增塑剂吸收能力和增塑剂吸收速度均较高，因而加工速度更快；与相同K值的SPVC相比，MPVC更易于塑化。在硬质PVC制品加工中，MPVC塑化时间可缩短20%~30%；在软质PVC制品加工中，MPVC塑化温度可降低5~10℃；MPVC可加工编织衣料和线衣，这是SPVC难以做到的。

外观为白色多孔粉末。与悬浮法聚氯乙烯比较，树脂含杂质少，单体含量小于1×10^{-6}，粒度分布集中，构型规整，孔隙率高且均匀，颗粒表面无包覆层，吸附增塑剂的量多、速度快，增塑以后的树脂混合物和干的粉料一样，易于储存和运输。若不加增塑剂也较易加工。制品的透明性、热稳定性和电绝缘性能好，拉伸强度50 MPa，断裂伸长率70%，（邵氏）硬度D83。

MPVC可用挤出、注射、压塑、压延和吹塑等方法进行加工。表观密度较大，一般均在0.5~0.6 g/mL，干流性较SPVC好得多。特别适合生产大口径PVC管材、管件，尤其适合生产注塑制品。由于其塑化性能和熔体流动性能好，与K值相同的SPVC相比，加工时间短，加工温度也略低，故可在稍为增加润滑剂用量的条件下适于提高加工速度。特别适用于电气绝缘材料和透明制品，如电线电缆、饮料瓶、包装用透明片材等。也可用于制造耐压管、排水管、地板、单丝、人造革、薄膜、包覆涂层以及各种注射、吹塑和模压制品等。MPVC含水及挥发物相当低，非常适合生产高级卫生、无毒性PVC制品，如：PVC食用油瓶、给水管材、管件、医药包装薄片等。

值得指出的是，正是由于在塑化性能和流动性能上的显著差异，MPVC与SPVC不能混合加工。否则会导致加工困难，影响制品质量。因此加工厂生产任何一种制品时只能单独使用MPVC或SPVC。大体上，作为通用型PVC树脂，MPVC与相同K值的SPVC的用途范围基本一样。只是由于MPVC具有的特性使其加工的透明制品的透明性能更好；制品中未塑化粒子和色眼缺陷更少以及制品的外观更好。MPVC树脂各种牌号和用途见表2.2-85。

表2.2-85 MPVC树脂各种牌号和用途

牌号	KW57	KW60	KW63	KW65	KW70
主要用途	瓶子、唱片 硬质压延制品 硬质注塑制品 软质注塑制品 硫化床涂料	瓶子 硬质压延制品 硬质注塑制品 硬质挤出板材	硬质压延制品 硬质注塑制品 软质压延板材 地板涂料	硬质管材 型材 压延板材 挤出软制品	软质注塑制品 软质挤出制品 电缆线、电影胶片、软质样样制品、软管

其生产厂家包括川东化学工业公司、宜宾天原股份有限公司等。

3.5.2 悬浮法聚氯乙烯

悬浮法PVC生产工艺1941年由美国Geon公司开发成功，经过世界发达国家十几年不断改进，在聚合配方、汽提技术、防粘釜技术、自控技术等方面都已相当成熟；釜型设计日趋完善；树脂孔隙率提高了300%；经过汽提式化学处理的树脂，氯乙烯单体（VCM）残留量从$1\,000\times10^{-6}$降低到5×10^{-6}以下，经过干燥的树脂VCM含量降至1×10^{-6}以下。

近十几年来，生产厂家主要通过改变均聚物形态，通过共混改性，以降低成本、提高质量，改进加工性能、抗冲性、耐热性，推出一系列专用树脂和树脂合金，形成以均聚树脂为基础、以共混料为主体的系列化、专门化的完善PVC品种体系，并不断扩大其应用领域。

悬浮法PVC为白色无定形粉末，粒径60~250 μm，表观密度0.4~0.6 g/m³。折射率$n_D^{20}=1.544$，不溶于水、酒精、汽油，在醚、酮、氯化脂肪烃和芳香烃中能膨胀和溶解。常温下可耐任何浓度的盐酸、90%以下的硫酸、50%~60%的硝酸及30%以下的烧碱溶液，对盐类相当稳定。没有明显的熔点。在80~85℃开始软化，130℃左右变为黏弹态，160~180℃开始转变为黏流态。对光和热的稳定性差，在100℃以上或经长时间阳光暴晒就会分解而产生氯化氢，并进一步自动催化分解，引起变色和物理力学性能的迅速下降。因此在实际应用中必须加入稳定剂以提高对热和光的稳定性。与

其他通用热塑性塑料相比，具有较高的机械强度，室温下的耐磨性超过硫化橡胶；硬度和刚性亦优于聚乙烯。难燃，具有自熄性。介电性能优良，对直流、交流电的绝缘能力，可与硬质橡皮媲美。为介电损耗较小的绝缘材料之一。主要缺点是热稳定性较差，加工配方和加工工艺稍为复杂，软制品还有增塑剂外迁的缺点。悬浮法聚氯乙烯的性能见表2.2-86。表2.2-87给出了本体聚合和悬浮聚合PVC树脂的性能对比。

表2.2-86 悬浮法聚氯乙烯的性能

性能		硬质制品	软制品	
			非填充	填充
加工性能	压塑成形温度/℃	140~205	140~175	140~176
	压塑成形压力/MPa	5.19~13.72	3.43~13.72	3.43~13.72
	注射成形温度/℃	149~213	160~196	160~196
	注塑成形压力/MPa	68.6~275.67	55.17~173.26	55.17~173.26
	压缩比	2.0~2.3	2.0~2.3	2.0~2.3
	相对密度	1.35~1.45	1.16~1.35	1.3~1.7
力学性能	拉伸强度/MPa	34.79~63.23	10.29~24.11	6.86~24.11
	伸长率/%	2.0~40	200~450	200~400
	压缩强度/MPa	55.37~90.16	6.17~11.76	6.86~12.45
	弯曲强度/MPa	68.89~123.97		
	邵氏硬度	65~85D	50~100A	50~100A
	冲击强度/J·m^{-1}	21.56~107.8	随增塑剂种类和含量而变化	
热性能	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.15~0.21	0.13~0.17	0.13~0.17
	线胀系数/10^{-5}K^{-1}	5~10	7~23	
	热变形温度（1.82 MPa）/℃	54~80		
电性能	体积电阻率（50%RH，23℃）/Ω·cm	>10^{15}	10^{11}~10^{15}	10^{11}~10^{14}
光性能	折射率/nD	1.52~1.55		
化学性能	吸水性（3 mm，24h）/%	0.04~0.40	0.15~0.75	0.5~1.0
		燃烧性	自熄性	
	介质影响	不受弱酸、强碱影响；强酸影响极小，在醇类、脂肪烃和油脂重不溶解，在酮类、酯类重可膨润或溶解		

表2.2-87 本体聚合和悬浮聚合PVC树脂的性能对比

生产厂家	法国阿托公司		日本信越化学公司	
聚合方法	本体聚合		悬浮QD聚合	
树脂牌号	GB 1320	GB 1150	TK1300	TK1000
平均聚合度	1 300	1 000	1 300	1 000
表观密度/g·cm^{-3}	0.53	0.56	0.50	0.54
孔隙率/%	26.75	25.24	26.61	24.63
白度/%	96.1	94.1	94.4	93.7
电阻率/10^{-5} Ω·cm	1.8	1.5	1.3	1.0
吸收增塑剂/%	40.8	30.1	37.3	31.2
颗粒分布(>200目)/%	99.9	99.8	99.0	98.8
平均粒径/mm	0.104	0.116	0.133	0.143
相对集中率/%	91.9	98.3	83.4	90.9
干流动性/（400 mL）	11.0	8.9	8.6	8.2

现在的悬浮法PVC既有通用型树脂，也有特殊用途的专用树脂，如球型树脂；有一般聚合度的树脂，也有特高、特低聚合度树脂。如聚合度高的达到9 000左右，可部分替代橡胶，而低的只有400~500，可用于替代金属加工某些铸件；有高度疏松型树脂，也有高度紧密型树脂等。聚合用助剂易于购买，且价格低廉、用量少、低毒或无毒化；产品基本无毒化，且产品原料或粒料能适合各种用途的加工；加工的设备工艺要求也有所降低、能耗也减少；最终产品质量提高，应用范围增大。

确定PVC硬质制品加工配方时，必须注意硬质制品的主要组分包括PVC树脂、稳定剂和润滑剂，一般不加增塑剂。为降低成本和提高硬度可加入5~15份填充剂。为提高抗冲强度，应加入约10份改性剂。硬质注射制品加工中要加入少量增塑剂。根据制品性能要求和加工工艺，有的还要加入一定量的着色剂、加工改进剂和发泡剂等。硬质制品所用树脂以高型号（3型以上）的树脂为好。硬质制品加工温度较高，与PVC分解温度接近，必须采用高效稳定配方。以强力稳定剂，如三盐基硫酸铅或硫醇有机锡为主，再加入金属皂类稳定剂。透明制品、无毒制品，应采用合乎性能要求的相应助剂。

软质制品加工配方确定时，一般用低型号，主要是2型的树脂。软质PVC塑料配方的特点是加有40~70份增塑剂。吹塑薄膜加工中因吹膜时有纵横向拉伸，且厚度较薄，为顺利操作，增塑剂总量应小一些，一般加30~40份。增塑剂体系通常以增塑效率高、产量最大的邻苯二甲酸二辛酯

(DOP) 为主增塑剂。为降低成本及减少主增塑剂用量可代入部分氯化石蜡、石油脂（T-50）之类的副增塑剂。较低温下使用的制品应加人部分癸二酸二辛酯（DOS)、己二酸二辛酯（DOA）之类的耐寒增塑剂。无毒制品要用无毒增塑剂。农用薄膜不可使用对某些农作物和蔬菜的生长有不利影响的邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP)。

在挤出、注射成形的软质制品生产中要采用强力稳定的铅系稳定剂。在压延成形中可用金属皂类稳定剂，因物料与设备表面接触时间短，稳定剂的总量也可少些。无毒制品中要用无毒稳定剂、如硬脂酸钙、蓖麻油酸铝、环氧大豆油和环氧硬脂酸辛酯（ED3）等。透明薄膜制品应用硬脂酸钡和硬脂酸锡稳定剂，并要加人螯合剂和紫外线吸收剂。不透明制品可用硬脂酸钡和硬脂酸铅稳定剂。为适应加工工艺和制品性能等的要求，软制品加工配方中有的还要加入润滑剂、填充剂、改性剂、着色剂和发泡剂剂等。

悬浮法 PVC 可用压延、层压、挤出、注射、吹塑、真空成形等多种方法进行成形加工。加工 PVC 时，首先将 PVC 树脂和增塑剂、稳定剂、着色剂等助剂按一定的配方比例均匀地混合，然后将混合料进行塑化。塑化后的塑料可直接供成形加工用（如压延)，也可将塑化料拉片切粒作为半成品，而以粒料形式给挤出机、注塑机和吹塑机等供料。干混技术是将干的 PVC 树脂在剧烈的搅拌及较低的温度下吸收增塑剂等，得到干燥的、完全分散的粉状混合物，其优点是在较低温度下捏合，树脂不易分解。

悬浮法 PVC 是制备 PVC 塑料制品的主要原料，通过添加不同量的增塑剂和加工助剂可以做成硬质、半硬质或软质制品；还可与其他聚合物共混加工进行改性，故能做成种类繁多、性能各异的制品，在农业生产、交通运输和人民生活各方面获得广泛的应用。其中，软质薄膜应用比例很大。工业用薄膜主要用作防潮、防水、包装等材料，农用地膜广泛用于农业生产的育秧及农作物的保土防寒；民用薄膜可作窗帘、台布、玩具、雨衣等日用品。绝缘级 PVC 一般用于通讯、控制、信号及低压电缆和具有较高电性能要求的绝缘电线，普通绝缘级适用于室内固定电线、护套软线，500 V 农用电缆以及仪表安装线等，普通护层级适用于橡皮和塑料绝缘的电缆护套管及其他外护层用，耐寒护层级适用于户外及耐寒电线电缆的塑料护层。柔软护层级适用于耐寒柔软电线电缆的保护层。硬质制品主要是硬管、广泛用作输水管和化学工业上的各种管道、硬板等，还用于成形各种机械零件，工业型材、蓄电池隔板、外壳、家具、唱片片基等。PVC 单丝可用于制作各种绳索、编织窗纱等。软质 PVC 还可用作各种软管、软带、瓶子、小空容器、型材、片材、家具、鞋底及其他用品。

国产悬浮法聚氯乙烯树脂分为两种类型：疏松型（SG 型）和紧密型（XJ 型）。根据不同技术要求和用途，同一型号树脂又分为一级品和二级品。引进技术悬浮树脂有：北京化工二厂等由美国Goodrich公司引进的高型号树脂 6 个牌号，齐鲁石化公司氯碱厂和上海氯碱总厂由日本信越化学公司引进的 6 个牌号。悬浮法树脂型号、级别和用途见表 2.2-88 ~ 表 2.2-90。

表 2.2-88 XJ 型树脂型号、级别和用途（HG 2-775-74)

级别	型号	用途
一级品	XJ-1	高级电缆绝缘层、保护层
	XJ-2	电缆电线绝缘层、保护层及氯纶纤维等软制品
	XJ-3	薄膜、软管、鞋料、人造革底层
	XJ-4	硬管、硬片、透明瓶、包装软硬片、塑料印花纸、蓄电池隔板
	XJ-5	硬板、唱片、管件、焊条、阀门、玩具、透明硬片
	XJ-6	过氯乙烯树脂及注射加工制品
二级品	XJ1 ~ 6	分别同上

表 2.2-89 SG 型树脂型号、级别和用途（GB 5761—86)

型号	级别	主要用途	型号	级别	主要用途
PVC-SG1	一级 A	高级电绝缘材料	PVC-SG5	一级 A	透明制品
PVC-SG2	一级 A	电绝缘材料、薄膜		一级 B	硬管、硬片、单丝、套管、型材
	一级 B	一般软制品			
PVC-SG3	一级 A	电绝缘材料、农用薄膜人造革表面膜	PVC-SG6	一级 A	唱片、透明体
				一级 B	硬板、焊条、纤维
	一级 B	全塑凉鞋	PVC-SG7	一级 A	瓶子、透明片
PVC-SG4	一级 A	工业和民用薄膜		一级 B	硬质注塑管件、过氯乙烯树脂
	一级 B	软管、人造革、高强度管材			

表 2.2-90 我国悬浮法聚氯乙烯树脂品种

生产厂家		牌号	技术
通用型	疏松型	SG1 ~ 7	国家标准
	紧密型	XJ1 ~ 6	部颁标准
北京化工二厂、福州化工二厂、锦西化工总厂		K-57、61、63、67、70、74	Goodrich 高型号卫生级
上海氯碱化工公司		WS-700、800、900、1000、1200、1300	信越公司
齐鲁石化公司氯碱厂		S-700、800、900、1000、1200、1300	信越公司
无锡市电化厂		K-54、60	西方化学公司高型号

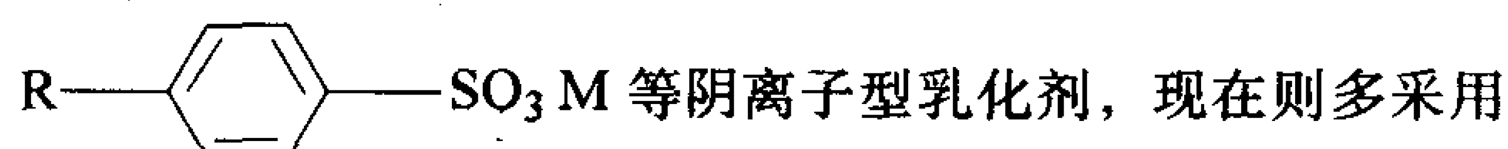
续表 2.2-90

生产厂家	牌号	技术
北京化工二厂、无锡市电化厂、杭州电化厂、新乡树脂厂、富文化工厂、福州化工二厂、上海天原化工厂、哈尔滨化工二厂、大沽化工厂、衢州化工厂	P2500	高分子 PVC，企业标准
北京化工二厂、天津化工二厂、新乡树脂厂	P4000、6000	超高分子 PVC，企业标准
天津化工厂	TH300、400	超低分子 PVC，企业标准

3.5.3　乳液法聚氯乙烯

乳液法聚合是在乳化剂存在下，将 VCM 分散在水中形成乳状液，然后引发聚合生产乳液 PVC 树脂的方法。聚合时，整个体系发生了相转变过程，即从开始时的液-液乳状液系统，经聚合后转变为固-液乳状液系统。制备过程中，搅拌对乳状液的形成十分必要。搅拌形式和搅拌速度对乳液稳定性、聚合反应速率、颗粒大小等发生影响。但一旦乳状液形成后，即使停止搅拌，该系统也是稳定的，不会发生分相。

乳液法聚合中，靠低相对分子质量表面活性剂产生的隔离作用使体系稳定而不凝结。乳化剂是不溶于水、与水形成稳定的乳状液分散体系的一类液体物质。乳液聚合中一般使用脂肪酸盐（R-COOM）、松香酸盐（$C_{R}H_{29}$-COOM）、烷基硫酸盐（$ROSO_3M$）、烷基磺酸盐（R-SO_3M）、烷基芳基磺酸盐



等阴离子型乳化剂，现在则多采用复合乳化剂。复合乳化剂对增大乳胶粒径及其粒径分布、提高树脂成糊性能及加工性能有显著作用。其中阴离子型乳化剂起到降低表面张力、乳化、增容作用，并在水中形成胶束，是主乳化剂；非离子型乳化剂起保护胶乳，增大乳胶粒径的作用，不使乳胶在受到剪切力作用等影响时破乳。对一般 VCM 乳液配合，乳化则用量在 0.6%以上（对 VCM），而种子乳液聚合在 0.2%左右（对 VCM）。乳化剂的类型和用量将对乳液 PVC 树脂制品性能和成本起决定作用。乳化剂的加入量受两个因素的制约：是否产生新的乳胶粒子和聚合热释放的激烈程度。而乳化剂的加入方式对乳胶粒径大小起重要影响。通常，采用乳化剂逐步加入的方式。

乳液法 PVC 通常采用水溶性引发剂，如过硫酸钾（$K_2S_2O_8$）和过硫酸铵［$(NH_4)_2S_2O_8$］。随着技术进步，往往采用复合引发剂（氯化-还原体系），如过硫酸钾-亚硫酸氢钠。采用复合引发剂有利于降低聚合温度，而低温聚合有利于改善树脂性能。

VCM 乳液聚合的温度一般在 40～60℃之间。与悬浮聚合一样，由于 VCM 的链转移能力极强，聚合温度决定了乳液 PVC 树脂的相对分子质量，只要聚合温度相同，悬浮法 PVC 树脂和乳酸法 PVC 树脂的相对分子质量是相似的，这与其他乙烯基单体聚合时，乳液法树脂相对分子质量比悬浮法树脂相对分子质量高的结论是不一致的，必须加以注意。

干燥是乳液法 PVC 树脂生产的另一关键技术。在干燥过程中初级粒子聚结形成二次粒子。二次粒子大小主要受胶乳雾化程度影响。而其在增塑剂中的表现（如崩解程度），取决于初级粒子的大小和在干燥中的受热情况。因此，干燥操作同样将影响糊树脂的调糊性能。初级粒子的粒径越大，干燥器出口温度低，所得产品表面越松散，树脂在增塑剂中越易崩解，调糊性能优良；反之，如干燥温度越高，初级粒子间搭接严重，颗粒越坚硬，在增塑剂中就难于崩解，调糊性能则差。此外，经干燥形成一定粒径（一般在 30 μm）的颗粒，亦便于分离、收集。

VCM 的微悬浮聚合是在悬浮法和乳液法工艺基础上发展起来的一种新的聚合工艺。此法为 VCM 在乳化剂存在下，通过均化器形成一定粒径和大小均一的小液滴，然后在油溶性引发剂作用下进行聚合生产 PVC 树脂的一种方法。其产品可以用一般悬浮法 PVC 一样的加工方法，亦可作糊状树脂，用像乳液法 PVC 一样的加工方法。该法与悬浮法 PVC 相比，用乳化剂，而不用分散剂将 VCM 分配于水中；与乳液法 PVC 相比，用油溶性引发剂，而不用水溶性引发剂。而且，乳胶体系中固含量（质量分数）可高达 55%～60%；分散时，除使用搅拌器外，需使用均化器，使 VCM 形成一定粒径和大小均一的乳液小液滴，小液滴的粒径大小及其分布决定了产品的颗粒大小和粒度分布。因此，采用此法可对 PVC 颗粒大小、形状和粒度分布进行设计、预测和控制。

乳液法 PVC 树脂粒径为 0.1～1 μm 的白色粉状糊用树脂，较疏松，无臭，无毒。常温下对酸、碱和盐类稳定。塑化性能较好，可与增塑剂及其他助剂配混成糊料，在室温下搁置 24 h 黏度增加不超过 20%，无沉析现象。糊料的流变性能主要取决于胶乳粒于大小和粒径分布。通常采用种子乳液法制得的产品，胶乳粒径呈多峰分布，由其配制的糊料在高切变速率下糊黏度较低、涂装性能较好，适用于高速涂布。与悬浮法树脂比较，含有较多的杂质，制品电绝缘性较差，吸湿性增大，透明度降低，产品成本增高。

乳液法 PVC 树脂通常用增塑剂调制成糊树脂后进行加工成形。初级粒子粒径大小对调糊性能有重要影响，当乳胶粒径从 0.2 μm 增大到 0.8 μm 时，糊黏度下降明显；而当乳胶过程继续增大到 1.2 μm 时，糊黏度下降并不明显。一般乳液聚合所得乳液 PVC 树脂的乳胶粒径在 0.2 μm 下，显然，这样的糊树脂调糊性能不良。要制得调糊性能优良的糊树脂，即调糊时增塑剂用量少，调制的糊黏度低，必须采用种子乳液聚合方法。生产上通常采用两种不同粒径种子进行 VCM 乳液种子聚合，如此得到的乳胶粒径可达 1.2 μm，粒径分布呈多分散性，调糊性能优于粒径分布单一的树脂。

成形时，将乳液法 PVC 树脂与增塑剂及其他助剂在常温下调配成黏流状的增塑糊、其中增塑剂占 30%～50%。也可加入一些挥发性有机液体（如直链烷烃、醇等）以降低其黏度便于施工。糊的配制可采用各种混合设备。要根据最终产品性能要求和施工方法来选定配方，混合好的糊在使用前应脱除夹杂空气；PVC 糊成形包括刮涂、蘸涂、搪塑、滚塑等。乳液法聚氯乙烯也可直接用树脂添加其他材料加工成硬质泡沫塑料、烧结板等，或直接采用其乳液用于抽丝、纸上光，制作涂料和胶黏剂等。

乳液法 PVC 树脂主要作为加工糊树脂应用。如用于制作透气泡沫人造革、普通人造革、刮面革、地板革、载体泡沫人造革、泡沫塑料、涂塑窗纱、搪塑制品、玩具、手套外膜、金属防酸外膜、工业用布、导线覆盖物、绝缘涂料、喷涂乳胶、浸渍玻璃纤维、干法抽丝、包装用材料、酒瓶、饮料瓶及罐头瓶盖垫圈。也可制作片材和挤出制品等。

乳液法 PVC 树脂生产厂家主要有：武汉葛店化工厂、

上海天原化工厂、天津化工厂、西安化工厂、宜宾天原化工厂、壮丹江树脂厂、南通树脂厂、自山树脂厂、苏州化工厂、包头第四化工厂、新乡树脂厂、常州树脂厂、德州石化厂、宜昌树脂厂等。

3.5.4 溶液法聚氯乙烯

溶液法 PVC 是在油溶性引发剂作用下，VCM 在溶液中进行聚合生产 PVC 树脂的一种方法。溶液法 PVC 生产中常用的溶剂为甲醇、甲苯、丙酮、醋酸丁酯等。依据聚合物(或共聚物) 在溶剂中的溶解性能不同，有沉淀聚合，或直接制备聚合物溶液。后者对于涂料、胶黏剂等是较适用的。由于溶剂的链转移作用，此法所得聚合物的相对分子质量不高，聚合速率较慢，且有溶剂的回收、处理和环境等问题，生产成本较高。此法在 PVC 树脂开发初期曾采用过，随着悬浮法 PVC 和乳液法 PVC 生产技术的进展，已较少采用，且一般不作成形用树脂。目前主要用于涂料、胶黏剂和部分共聚树脂的生产。

3.5.5 高分子量聚氯乙烯

超高聚合度即 K 值 93 以上的超高分子量 PVC 均聚物，一般采用低温聚合法生产，生产厂家主要有美国西方化学公司、日本窒素公司、美国埃克森公司，我国有北京化工二厂、富文化工厂、上海天原化工厂、锦西化工总厂、天津化工厂、福州化工二厂、武汉葛店化工厂、新乡树脂厂、哈尔滨化工二厂等。

高分子量聚氯乙烯外观为白色粉末，聚合度 1 700 以上(一般为 2 000 ~ 3 000)，比一般通用树脂分子量高。与平均聚合度为 500 ~ 1 500 的通用型聚氯乙烯相比，制品具有更高的拉伸、弯曲、抗冲击、抗撕裂等力学性能，耐疲劳、耐磨耗、耐寒、耐热、耐划伤性等性能优异，较低的磨耗和较高的摩擦系数，硬度对温度的依赖性小，具有优良的耐热和耐寒性，脆变温度达 -12℃，使用温度范围广，压缩永久变形低于 50%。树脂吸收增塑剂性能好，加工时需要吸收大量增塑剂，干混时间较长。与大量增塑剂配合所得制品具有橡胶弹性。

高相对分子量聚氯乙烯一般只用于增塑加工，可用常规挤出、注射、压延加工和吹塑加工，但加工温度较高，要选用耐热增塑剂加邻苯二甲酸二辛酯。

高相对分子量聚氯乙烯主要用于制作耐热、耐磨、耐疲劳的特殊软制品，如耐热电线电缆、全塑阻燃运输带、水龙带、软管、密封垫圈、电器护罩、防滑地板砖、门窗及电器密封条、耐辐射密封材料、隔热手套、高强度薄膜、高级鞋底、球类保护敷层、汽车内饰材料以及人造革等。表 2.2-91 给出了部分国外高分子量 PVC 的牌号与性能。

表 2.2-91 国外部分高分子量 PVC 牌号与性能

生产厂家	牌号	K 值	聚合度
日本信越化工公司	Shin-Etsu TK-1700		1 700
	TK+2000	79.4	2 000
	TK-2500L	82 ~ 84	2 250
	TK-2500H	85 ~ 87	2 450
	TK-2500R		3 800
	TK-2500K	93 ~ 95	
	TK-2500W	96 ~ 98	4 500
日本窒素化学工业公司	Nipolit CD-18		
	CD-18K		1 800
	CD-21		

续表 2.2-91

生产厂家	牌号	K 值	聚合度
	CD-21K		2 100
	CD-25		2 500
	CD-36		3 600
	CD-45		4 500
	CD-60		6 000
	CD-80		8 000
日本三井东亚化学公司	Vinychlon HS	87	
	SA-1800M		1 800
	SA-2000M		2 000
	SA-3000M		3 000
	SA-4000M		4 000
	SA-5000M		5 000
	SA-6000M		6 000
	SA-7000M		7 000
德国 BASF 公司	Vinoflex KR-3519	91	
德国许尔斯公司	Vestolit S8051	80	
意大利蒙特爱迪生公司	Sicron 565	78	
	575	80	
	Vipla KF	78	
意大利埃尼化学公司	Ravinil S575	80	

3.5.6 共聚改性聚氯乙烯

改性 PVC 的方法有两条途径，其一为化学改性，其二为物理改性。化学改性主要为共聚改性，即让氯乙烯单体和其他单体进行共聚反应，例如和醋酸乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、马来酸酯等单体共聚，以此提高成形加工性能，或使成形温度降低，或开拓新的用途，或作为新型材料出现。另一种化学改性是在 PVC 侧链上引入另外的单体基团，或另一种聚合物进行接枝反应。例如乙烯醋酸乙烯与氯乙烯进行接枝，控制氯乙烯接枝部分的数量及聚合度，以此改善这种改性材料的冲击性能、低温脆性、老化性等。

氯乙烯醋酸共聚物，为 VCM 和醋酸乙烯（VAC）的共聚物，是氯乙烯共聚物中产量最大的一种。VAC 的量可达3% ~ 40%，通常在 10% ~ 15%。VAC 的引人，破坏了 PVC 链段的均一性，随着共聚物中 VAC 含量及共聚物相对分子质量的不同，与相同相对分子质量的 PVC 均聚树脂相比，树脂熔融黏度降低、加工性能变优、拉伸强度、弯曲性能有所提高，但热稳定性和热变性温度下降，耐化学药品性变差，主要用于唱片、地板、涂料和胶黏剂等。氯醋共聚物可用悬浮、溶液和乳液聚合法生产，以悬浮聚合法最重要。在氯醋共聚物生产中常遇到如下问题：因 VCM 和 VAC 竞聚率不同引起的共聚物组成分布不均匀；由未反应 VAC 对生成的共聚物的增塑作用，引起共聚物溶胀和软化，造成物料聚结或“抱团”；粘釜严重等。为克服上述问题，在悬浮聚合中可采用双引发剂，即由一种低于聚合温度约 10℃的温度下半衰期约 10 h 的引发剂和另一种低于聚合温度约 20℃的温度下半衰期亦为 10 h 的两种引发剂复合。在工艺上采用二次加料、分阶段升温，并使用链转移剂和防粘釜技术等，聚合温度通常在 40 ~ 60℃。这类共聚物还包括 VCM、VAC 与乙烯醇、丙烯酸酯、马来酸等的三元共聚物，用作磁带胶黏剂和具有防锈、防污、防霉、

防水、阻燃等不同功能的涂料。

VCM与（甲基）丙烯酸酯类单体的共聚物为内增塑共聚物。当共聚单体含量相同时，其性能与氯醋共聚物相似，但丙烯酸酯价格较VAC高，目前工业意义不大。但使用悬浮酸合法生产的这类共聚物，改善了PVC的耐热性和冲击韧性，是优良的抗冲击PVC材料，可用于门窗、电器外壳等抗冲硬制品。据报道65/35的VCM-甲基丙烯酸甲酯共聚物软化点为85℃，比均聚PVC高，且热塑性比PVC好。VCM与丙烯酸酯共聚物可作薄膜专用树脂，其热稳定性好，流动性极佳。采用乳液聚合法生产的VCM-丙烯酸酯三元共聚物可作无纺布胶黏剂、底涂料和无溶剂防护涂料等。

VCM与不饱和二元羧酸酯的共聚物。不饱和二元羧酸酯指马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯等，以悬浮聚合法生产的该类共聚物抗冲击温度超过均聚物、且加工性能较好。采用悬浮法生产的VCM与马来酸胺（*N*-环己基马来酸胺或*N*-苯基马来酸胺）的共聚物是新型的耐热树脂，其热变形温度可达87～92℃，且耐穿刺，有良好的着色和色泽稳定性，用其制得的管材、片材、薄膜在200℃下加热120 h不褪色。

VCM和烯烃共聚物。VCM可与乙烯、丙烯、大于C_3的单烯烃、苯乙烯和丁二烯等共聚。采用两段悬浮共聚法使VCM和乙烯或丙烯共聚，共聚物改进了硬质PVC共聚物的加工性能，同时也改进了PVC的热稳定性。VCM和丙烯的共聚物具有优良的耐辐射性，用其制得的医用制品可采用γ射线或高压电子束灭菌处理。

聚氯乙烯的接枝共聚主要包括以PVC为主链的接枝共聚物和以PVC为侧链的接枝共聚物。以PVC为主链的接枝共聚物，是在PVC主链上接枝了（甲基）丙烯酸酯类、VAC、丁二烯、马来酰亚胺等，形成二元或三元接枝共聚物。可以用粒状PVC树脂与上述单体进行悬浮接枝、溶液接枝或本体接枝，也可用VCM经悬浮聚合或乳液聚合所得的PVC浆料直接与共聚单体接枝。经接枝后的PVC的性能，如冲击韧性、熔体流动性、低温性和耐热性等有较大改善。如PVC-g-PVAC的热稳定性比均聚PVC高，也比共聚合氯醋树脂高。PVC接枝丙烯酸酯和马来酰亚胺或*N*-取代马来酸胺（如*N*-叔丁基、*N*-环己基、*N*-苯基、*N*-氯苯基马来酸胺）的共聚物都是新型的耐热PVC树脂。

以PVC为侧链的接枝共聚物，是在聚烯烃（主要是EVA）、聚氨酯、聚丙烯酸酯的主链上接枝VCM，所得产品低温性能优异，冲击韧性较高。EVA-g-PVC可用悬浮聚合法生产，产物兼具内增塑性和高冲击韧性、耐候性优良、易于加工，可用做天然皮革和合成革的表面涂饰剂，改善了它们的耐候性、耐水洗性、耐磨性、耐污性及表面平滑性。用悬浮聚合法或乳液聚合法生产的聚丙烯酸酯-g-PVC具有高冲击韧性。而主要用作增塑剂和抗冲改性剂的无规聚丙烯（APP）-g-PVC备受人们重视。

3.5.7　交联聚氯乙烯

交联聚氯乙烯是一种具有交联结构的热固性塑料。与普通聚氯乙烯相比，具有机械强度高、尺寸稳定性好、耐热变形、耐磨、耐油、耐化学药品等性能优良的特点。以辐射交联聚氯乙烯电线电缆料为例，可在80～110℃下连续使用，具有耐焊接热收缩性，即使与320～380℃的烙铁接触，也不会造成绝缘层熔化。由于其机械强度和耐磨性提高，故可生产包皮较薄的电线。化学交联低发泡热固性聚氯乙烯制品，不仅具有普通PVC泡沫塑料的特性。而且热胀系数和热导率都小，甚至优于聚氨酯泡沫塑料。

（1）交联聚氯乙烯的制备

聚氯乙烯的交联方法主要包括过氧化物交联聚氯乙烯、辐射交联聚氯乙烯、硅烷交联聚氯乙烯、二巯基-三嗪化合物交联聚氯乙烯、通过导入易于交联的基团发生交联聚氯乙烯以及其他交联方法。

当过氧化物与PVC同时存在，在加热时会发生脱氯化氢反应和交联反应两种化学反应，得到凝胶状的不溶物。但由于PVC分解使制品着色、交联反应速度也慢，很难得到有实用价值材料。研究表明，不管采用哪种过氧化物制品都必定伴有剧烈的着色反应发生，甚至有些未曾发生交联的制品也同样如此；从着色角度考虑，过氧化甲乙酮最好，过氧化叔丁苯甲酰次之，二异丙苯过氧化物最差；从凝胶率角度考虑，过氧化叔丁苯最好，二异丙苯过氧化物次之，其他均较差；可见着色与交联是相矛盾的。研究结果表明，这种只加入过氧化物的PVC很难发生交联，即使发生交联也必定伴有激烈的着色产生。

过氧化物交联与辐射交联极为相似，聚氯乙烯大分子在过氧化物热分解产生的自由基的进攻下，产生的大分子自由基通过分子间偶合产生交联。为防止PVC的热分解，提高交联效率，常在配方中加入稳定剂和交联助剂。交联助剂一般是带有1个或2个以上的双键化合物，可迅速与聚合物自由基发生接枝反应，这种反应比聚合物断链要快得多，从而使聚合物自由基稳定下来，达到提高交联效率的目的。在PVC的过氧化物交联中，过氧化物和交联助剂的种类、加入量以及加工工艺条件等都将影响到交联效率。过氧化物交联体系采用较多的引发剂是过氧化二异丙苯（DCP），而交联助剂则是丙烯酸酯类，如三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯（TMPTMA）等。

研究发现，双马来酰胺与DCP配合使用交联PVC，随增塑剂用量的增加，PVC交联反应速率减慢，PVC的凝胶率也变低，交联剂用量越多，凝胶率越大；提高反应温度或增加反应时间可提高凝胶率；交联PVC材料的抗拉强度、弹性模量、热稳定性、电性能均比未交联PVC好，并随交联PVC凝胶率的增加而增加；其断裂伸长率随PVC交联程度的增加而减小。另外研究报道的还有二硫代四甲基秋兰姆（TMTD），ZnO、MgO组成的硫化体系与DCP配合使用交联高聚合度HPVC；多胺类化合物与DCP配合使用对PVC的交联，结果表明三乙烯四胺有良好的交联效果，$CaCO_3$对PVC的交联稍有迟缓作用，但改善了交联PVC的蠕变性及热稳定性；三嗪均三硫醇/T（Y）/MgO/聚氧化乙烯（PEOX）交联软PVC；三烯丙基异三聚氰酸酯（TAIC）与DCP配合使用交联PVC，以提高增塑软质PVC的高发泡。

过氧化物的结构对于交联效率的影响主要表现在过氧自由基夺取大分子链上H或Cl原子的难易程度上。聚氯乙烯的有机过氧化物交联，在工业上应用还比较少，其主要原因是聚氯乙烯的热稳定性很差，分解温度和熔融温度非常接近，因此加工处理非常困难，而且加工时的脱HCl反应使得大分子产生多烯烃结构而使制品着色。

辐射交联是最早采用的PVC交联方法之一，也是使用最广泛的交联方法。美国、日本等国已用此法生产辐射交联的PVC绝缘电线。目前全世界约有20多家工厂生产辐射交联PVC电线。这种方法常采用^{60}Co的γ射线作为辐射源，研究焦点大都集中在如何提高PVC辐射交联度，使交联因子$G=0.33$；如何降低主链裂解使裂解因子$G=0.11$的问题上。1959年Miller提出，在PVC中加入多官能团不饱和单体，可在较低辐射剂量下实现PVC交联。一些研究者采用红外光谱法测定了试样中未反应交联促进剂的含量和不饱和官能团的残留率，并用裂解色谱法分析PVC凝胶中的交联促进剂的含量。影响辐射交联PVC结构的因素包括：辐射剂量、辐射交联温度、交联促进剂种类和用量、增塑剂种类和含量等。辐射交联具有以下优点：挤出工序和交联工序分开；适于小尺寸机器和多品种的绝缘体的交联；辐射交联电线的剥皮优秀。但高能辐射交联法需要一定的辐射源，设备投资费

用大；且辐射交联电线在绝缘层内因辐照而形成电子，会造成在辐照或辐射之后引起局部的放电故障及交联制品局限性大等缺点。

制备硅烷交联PVC一般用两步法，即接枝物的合成和接枝物的水解交联。反应过程中的各因素，如硅烷交联剂的结构和浓度、稳定剂的种类和用量、增塑剂的种类和用量、混合与塑炼的温度和时间、水解交联的环境条件等都可影响到交联反应的速率和交联程度。硅烷的分子结构［R—Si—（OCH_3）$_3$］中，R取代基团的结构是影响接枝和交联反应的主要因素。R是含巯基或氨基的烷基。有研究表明，铅盐稳定剂可使巯基硅烷的巯基转变为高亲核能力的硫负离子，从而使接枝反应得以发生，也有人证明巯基硅烷的钠盐反应活性比巯基硅烷高，并通过与氨基硅烷和巯基硅烷交联体系的比较，认为巯基硅烷的钠盐在凝胶含量和产物性能方面，不仅是最有效的交联剂，而且是热稳定性最好的体系。应用氨基硅烷交联聚氯乙烯则可能引起脱HCl反应。硅烷交联的第二步水解反应条件对所得交联产物有重要影响。水分含量和水解交联温度对水解交联的交联速率和交联程度都有重要影响，水分含量和水温越高，交联反应速率和交联程度也越高。水解交联催化剂对交联反应的速率和反应程度也有重要影响。制备接枝物的方法和工艺条件都将影响到交联剂的接枝情况，适当条件下，加工温度越高，接枝时间越长，接枝率就越高，PVC的交联程度也会提高。应用硅烷来交联PVC，不易造成聚合物降解，但水解交联的过程进行较慢，要想得到高的凝胶含量，需要较长时间。

PVC中的C-Cl键是极性键，可以与多官能团亲核试剂发生取代反应。巯基的亲核性较强，而碱性较弱，因此采用多巯基化合物交联PVC，交联能力较强，而对PVC降解影响较小，是较理想的PVC亲核取代交联剂。应用较多的是二巯基三嗪化合物。采用三嗪化合物交联PVC，体系中常需加入酸吸收剂，如各种金属氧化物和碳酸盐等，常用的是MgO和ZnO。影响三嗪化合物交联聚氯乙烯速率的主要因素是三嗪化合物的结构和用量、酸吸收剂种类和用量以及工艺条件，如交联温度和时间等，而在体系中加入多元醇化合物可以提高交联效率。

采用二巯基-三嗪化合物交联PVC，能减缓辐射和过氧化物交联PVC的降解，克服变色较为严重的缺点，得到物理力学性能优异的交联PVC制品。此外、此交联温度适宜，交联速率可控。

通过游离基引发使PVC产生交联的方法，因交联度小且伴有着色的缺点，为此近年来通过共聚反应，接枝反应和高分子反应等在PVC的侧链上可以加入一种容易起游离基型交联的基团，但这种基团在聚合过程中有很大一部分参加了交联反应。如在乙烯-醋酸乙烯共聚体上接氯乙烯枝链的反应，所得到的聚合物容易交联，实验结果如表2.2-92。

表2.2-92 采用乙烯-醋酸乙烯的氯乙烯接枝共聚物的交联

接枝共聚物中乙烯-醋酸乙烯含量/%	乙烯-醋酸乙烯中的醋酸乙烯含量	无三聚氰酸酯的交联	有三聚氰酸酯的交联
12	30	可溶	部分可溶
6	45	可溶	部分可溶
16	45	部分可溶	部分可溶
39	45	可溶	可溶
45	45	可溶	可溶
56	45	可溶	可溶
44	65	可溶	可溶

注：实验采用四氢呋喃溶液制成的薄片（于120℃温度下硬化20 min）。作为引发剂的过氧化苯甲酰含量为4%。溶解性在60℃的四氢呋喃中测得。

在这三种方法中，使用得比较多的是利用高分子反应导入方法，其中尤以含硫键的物质居多。有人曾采用NaS-CS-N（Et）$_2$，在40～60℃下的二甲基甲酰胺溶液中进行反应，以-S-CS-N（Et）$_2$基团取代出PVC中的Cl，获得-CH_2-CH-S-CS-N（Et）$_2$，其中的碳硫键在光或热作用下容易断链发生游离基型交联。但由于受热后容易着色，所以似乎不能起不着色的交联。此外，PVC与硫氢化钠氨溶液反应时，PVC中的Cl可以为SH基团置换，后者形成碳-硫键使PVC交联。这个交联也是着色激烈的反应。如果把交联着色看作为是由于PVC主链中有游离基生成的关系，那让PVC侧链上形成游离基后，再用来发生交联，可能会引起最终控制着色的作用。据文献报道，还有采用双酚A改性二丙烯酸酯交联的交联PVC系共聚物。

除了上述交联方法之外，铜试剂也可用于取代PVC链中的部分Cl原子，得到同官能度的功能高分子PVC-SR。PVC-SR作为大分子引发剂光辐射下引发烯类单体苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺的接枝聚合反应，即可得到交联型接枝产物，反应具有较高接枝率和接枝效率。在热的作用下，PVC-SR可实现自交联和与NBR的共交联。将马来酸酐化合物BMC接枝到PVC大分子上，最终也可制得交联产物。应用双马来酰胺酸作交联剂，以DCP为引发剂的也可使PVC发生交联。多胺类化合物对聚氯乙烯的交联影响的研究发现，多胺类化合物对PVC有明显的交联作用，但多胺类也可引起PVC的脱HCl反应。

（2）交联聚氯乙烯的结构、性能与应用

交联PVC的结构主要用凝胶含量、凝胶交联密度或交联点之间的平均分子量、溶胶分子量等表示，其中凝胶含量是交联PVC最重要的结构参数。交联PVC的凝胶含量一般采用抽提法进行测定，即采用PVC溶剂不断溶解PVC中的溶胶，使凝胶和溶胶分离，从而得到交联PVC的凝胶含量。交联能提高PVC的抗变形能力并提高回弹性。辐射交联PVC中，随着交联PVC凝胶含量的增加，动态模量和损耗峰温度增加；凝胶含量对软化温度和高温（130℃）抗拉强度的影响具有类似的关系，即当凝胶含量在40%以后，软化温度和高温拉伸强度随凝胶含量增加而快速增加。对于硅烷交联PVC，高温拉伸强度随凝胶含量增加而增大。硅烷交联PVC的开始变形温度随凝胶含量增加而增大，高温下的变形值则随凝胶含量增加而减小。

PVC的交联改性赋予了PVC材料优异的高温力学性能，提高了PVC使用温度，改善了PVC抗蠕变性、耐溶剂性等多方面性能，满足了一些特殊条件下的需要，扩展了PVC的应用场合。同时，PVC交联改性也是通用塑料工程化的一个重要方面。聚氯乙烯交联在其性能和价格上很有利，因此它已成为最普通的交联绝缘材料，广泛应用于电器、电子器材和设备布线所用的薄绝缘电线，应用于比较厚的绝缘层横截面积大的电力电缆。交联技术不仅用于绝缘材料，还可用作热收缩套，医用高分子材料、涂料及胶黏剂等。

交联聚氯乙烯可用普通聚氯乙烯的加工方法。例如，用挤出成形生产辐射交联PVC电线电缆，用热压成形生产化学交联PVC板或模压制品。主要用于制作高强度、耐热、耐磨耗的电线电缆。如干燥器、面包烤炉、卷发器、电饭煲等内部连接电线，变压器引出线，电机引出线，照明设备布线，空调器内部连线，彩电高压引出线，微型收录机、摄像机和照机机等小型精巧电器的内部布线等。由于交联PVC电线具有很好的力学性能、耐磨性和耐化学溶剂性，在汽车、航空、宇航、兵器、船舶等领域中也得到广泛的应用。此外，还可用于生产交联的收缩薄膜、大口径管材、板材、棒材、模压制品和发泡制品等。

3.5.8 氯化聚氯乙烯

氯化聚氯乙烯（CPVC）又名过氯乙烯，是将聚氯乙烯进一步氯化的产物。一般将PVC树脂粉碎后，经氯化、过滤、水洗、中和、干燥五个步骤即可得到氯化聚氯乙烯。

氯化聚氯乙烯为白色粉末状物，相对密度1.48～1.58。理论上最高含氯量可达73.2%，一般生产的CPVC含氯量在61%～68%。由于CPVC含氯量比PVC有所提高，物理力学性能，特别是耐候性、耐老化性、耐腐蚀性、耐高温能力、变形性、可溶性及阻燃自熄性等均比PVC有较大提高。易溶于酯类、酮类、芳香烃等多种有机溶剂。具有良好的黏结性、难燃性、耐化学腐蚀性、耐老化性、电绝缘性。制品在沸水中不变形，最高使用温度100～105℃，熔融温度110℃，收缩率（3～7）$\times 10^{-3}$ cm/cm，拉伸断裂强度52～62 MPa，断裂伸长率4～65%，抗压强度62～152 MPa，抗弯强度100～117 MPa，拉伸模量2 482～3 280 MPa，悬臂梁抗冲强度53～298 J/m，洛氏硬度R117～122，线膨胀系数(68～76)$\times 10^{-6}$ cm/（cm·℃）。随含氯量增加，制品抗拉强度、抗弯强度提高，但脆性增大。不足之处是脆性大，高温易脆，低温也脆。其脆性可通过共混改性加以改进。表2.2-93为CPVC与PVC、PP的性能对比。

表2.2-93 为CPVC与PVC、PP的性能对比

项目	CPVC（日本钟渊公司）			PVC	PP
	H305	H627	H829		
氯含量/%	63	66	68	57	
拉伸强度/MPa	58.84	65.21	68.64	68.64	37.26
伸长率/%	30	40	35	125	40
缺口冲击强度/kJ·m^{-1}	0.03	0.04	0.038	0.053	0.045
维卡软化点/℃	102	118	126	81	100

CPVC的制备方法主要在卤烃中进行的溶液或悬浮氯化、水相悬浮氯化、固相氯化、用液氯进行的光催化氯化等方法。

当以二氯乙烯为溶剂时，PVC浓度很重要，例如，使12%的PVC溶液氯化会发生较多的脱氯化氢和降解作用，产生的CPVC大约含等量的1，2-二氯乙烯和1，1，2-三氯乙烯单元。但当使PVC的7%二氯乙烯溶液氯化时，脱氯化氢和降解较少，PVC氯化更均匀，CPVC主要由1，2-二氯乙烯单元构成。PVC可溶于氯苯，因此在引发剂和促进剂存在下，PVC在氯苯中同氯气在110～115℃反应能实现氯化。引发剂通常采用偶氮二异丁腈，促进剂可以采用对氯苯亚硫酰胺酰二氯，用亚硫酰二氯也可使PVC氯化，产物的微观结构和用氯气时类似。光气（$COCl_2$）也能使PVC均匀氯化，产生有良好热稳定性的CPVC。氯气能使悬浮水溶液中的PVC氯化，此时氯化转化率受扩散控制，即PVC悬浮颗粒中的氯化速度，人们提出采用周期光照法能获得氯化均匀的CPVC。原料PVC树脂的质量对CPVC树脂质量有重要影响，特别是影响加工稳定性，因此要求原料PVC树脂疏松，皮膜尽可能薄，结构规整度好。疏松型PVC颗粒在55℃沸腾床中用稀释氯气处理可实现氯化。气流可由含氯50%、含氯0.75%、含氮49.25%（体积）的混合气体构成，反应100 min能获得含氯64%、含氯0.6%的CPVC。

随着CPVC含氯量的提高，又出现了一系列问题，主要是加工温度范围窄（180～190℃），熔体黏度高，加工成形困难，所得制品的抗冲强度低。自CPVC工业化以来，人们一直在寻找降低CPVC熔体黏度、提高冲击性能，并能维持较高耐热性的途径。与其他聚合物的共混或合金化、用无机材料填充、复合以及接枝共聚等方法的研究和开发，有力地促进了CPVC的高性能化，改善了CPVC加工流动性，而且耐热水平更高，大大提高了CPVC综合性能，扩大了其应用领域。

将CPVC与高流动性聚（α-甲基苯乙烯）和少量的相容剂共混，并在体系中加入相容剂，进一步提高CPVC熔融加工性能，使制品表面平滑，具有良好的挠曲模量。为使制品具有较高的冲击性能，在配料中可使用传统的冲击改性剂，以ABS、MBS、CPE为好。

在CPVC中加入少量的聚苯乙烯，可显著降低物料的熔体黏度。为此，所用聚苯乙烯的分子量要低，用量要少（一般以CPVC树脂质量100份计2～5份），混合温度为230～250℃，体系中CPVC是连续相，聚苯乙烯为非连续相。在配料体系中掺混低分子量聚苯乙烯（相对分子质量800～10 000），加工体系的熔体黏度可降低10%，一般可降低25%～40%，除此之外，由于聚苯乙烯类聚合物和CPVC聚合物界面有良好的浸润性，使两者有良好的兼容性。

CPVC与其他聚合物的合金也得到了广泛的研究。为了改善CPVC的一些性能，还可用其他单体进行接枝改性，例如采用偏氯乙烯接枝共聚可以提高聚合物的耐热性，用丙烯腈接枝可以改善其溶解性、防腐蚀性及黏附性。CPVC与二（烷基羟甲基）二苯基烷进行接枝共聚也可以制得黏附性较佳的产品。用丙烯酯和苯乙烯进行接枝共聚可以改善CPVC的加工性能。青岛化工学院将CPVC和甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酣、丙烯酸丁酯、苯乙烯等单体进行化学接枝、嵌段聚合，在CPVC侧基或端部接上以上单体，改善了CPVC的力学性能和透明性。改性后的CPVC加工温度比未改性的低大约20～30℃。

高流动性、非极性的聚苯乙烯均聚物与CPVC不相容，SMA共聚物的马来酸酐极性基团提高了两者的相容性，CPVC与SMA共聚物之间特殊的相互作用，不仅使两者的热力学相容性提高，而且也使材料的加工流动性得到改善，耐热性进一步提高，但抗冲强度下降。

CPVC可用普通聚氯乙烯的成形方法进行加工。但因其加工温度较高，混料时树脂发热严重，热分解放出氯化氢的倾向大，熔体黏度大，熔料易粘壁，因此，加工工艺较复杂，加工时需加大热稳定剂的用量，接触物料的设备表面要求光洁度高，并要镀铬。此外，加工前物料需干燥，粒料可在80～90℃下干燥2～3 h，粉料可在80℃下干燥2 h。

挤出过程中，挤出机必须装有冷却设备以防过热。粒料采用同向转动双螺杆挤出机，模头部料温200℃；粉料采用反向转动双螺杆挤出机，模头部料温196℃。如使用单螺杆挤出机宜用粒料，采用螺距不变而螺纹深度逐渐减小的全程螺杆，$L/D=22～25$。注射模塑应使用低螺杆转速及低注射速度，以减少因剪切所引起的过热，模具温度为90～100℃。用于粘接时，通常用氯化聚氯乙烯树脂溶解于二氯乙烷或丙酮溶液中制得10%浓度的胶液。也可溶于四氢呋喃得到20%浓度的溶液，用于粘接氯化聚氯乙烯板。纺丝时，一般以丙酮为溶剂进行溶液纺丝，纺丝原液浓度为26%～28%。短纤维以湿法纺丝为主，凝固浴为8%～10%丙酮水溶液，长丝既可用干法纺丝，也可用湿法纺丝，凝固浴中丙酮含量为3%～5%。

CPVC主要用于冷水和热水管线分布系统和配件，控制液体化学品的阀体，挤出加工成各种窗用玻璃压条，冷却塔填料，汽车内部零件，废水排放装置，耐热化学试管，各种深色户外用品，例如机器外壳、电气通讯和器具部件。

CPVC 的国内外生产厂商如表 2.2-94 和表 2.2-95 所示。

表 2.2-94 国外 CPVC 生产厂家

厂家	用途	厂家	用途
德国法本	涂料、粘接剂	日本钟渊	型材
美国道化学	耐热型材	英国 ICI	涂料及型材
VEB	耐热型材	Rhovyl	涂料及型材
美国 Goodrich 公司	涂料及型材	日本碳化物	型材
日本德山积水	型材	Dynamic Novek	型材
法国阿托	涂料	意大利 Colar	型材
日本三菱化成	涂料及型材		

表 2.2-95 国内 CPVC 生产厂家

厂家	工艺	用途
锦西化工总厂	溶剂法	涂料、纤维
上海氯碱电化厂	溶剂法	涂料、纤维
北京化工二厂	溶剂法	涂料、纤维
四川宜宾化工厂	溶剂法	涂料、纤维
山东潍坊化工厂	水相法	型材
山东青岛化工厂	水相法	型材
南京化工厂	水相法	型材、涂料
常州化工厂	溶液法	涂料
江苏太仓树脂厂	溶液法	涂料
南通树脂厂	溶液法	涂料
无锡市电化厂	溶液法	型材

3.5.9 聚偏二氯乙烯

由于偏二氯乙烯的均聚物流动性很差，且不能如 PVC 那样用添加增塑剂的办法来提高其流动性，因为它不像 PVC 那样，对增塑剂有良好的相容性和吸收性。聚偏二氯乙烯均聚物的熔点在 197.7～205℃之间，而分解温度为 210℃，这样接近的两个温度，显然要熔融加工成形是很困难的，所以当时没有得到实质性的应用。而且 PVDC 均聚物不像 PVC 那样，同各种热稳定剂均有好的掺混性，PVDC 均聚物的热稳定剂相容性差，因此 PVDC 均聚物无法成形加工。

20 世纪 30 年代，人们发现使 VDC 与 VC 或 MA 一起进行共聚，不仅能保持 PVDC 的许多优良特性，又能降低熔融温度，易于加工成形。对此陶氏化学公司做出了大量的研究，并工业化生产出了 PVDC 聚合物树脂-聚偏二氯乙烯的均聚物和共聚物。工业上使用的Saran树脂，一般均是二氯乙烯单体同氯乙烯、丙烯酸酯或腈类树脂的共聚物，上述共聚单体的添加，可使二氯乙烯共聚物熔点降低到 140～175℃，这样就可容易地进行熔融成形加工。

PVDC 的阻隔性不受湿度的影响，但增塑剂及其他助剂会降低 PVDC 共聚物的阻隔性。PVDC 共聚物热封性好，印刷性好，制品强韧、抗冲强度比 PVC 高。制品收缩率大，经过紫外线辐照后会发出暗橙到淡紫色的荧光。PVDC 共聚物不受生物侵蚀，耐油，但不耐含氧含氯溶剂，浓硫酸和硝酸会使其分解。除四氢呋喃、芳香酮、脂肪醚类、氨水外，PVDC 对绝大多数有机溶剂稳定。PVDC 生产的薄膜具有优异的韧性，很高的透明性及良好的阻隔性，使其进入食品包装领域成为可能。1957 年，用于食品包装的 PVDC 保鲜膜第一次进入市场。由于其优越的透明性、良好的表面光泽度及很好的自粘性，一进入市场即得到广大消费者的青睐，从此，其作为家用保鲜包装膜在世界上得到广泛的应用。现在，PVDC 的保鲜膜可以满足于家庭在冰箱中保存，而且也可用于微波加热，成为发达国家常用的包装材料之一。

VC/VDC 共聚物绝缘性良好，介电强度可达16～20 kV/mm。VC/VDC 和 VDC/AC 共聚物的最大特点是其高阻隔性。高阻隔性 PVDC 共聚物中，几乎不含增塑剂，稳定剂仅为0.5%～1%，可用颜料或燃料着色，户外使用可添加少量防紫外线剂。其性能如表 2.2-96 所示。

表 2.2-96 VC/VDC 共聚树脂的性能

项目	性能	项目	性能
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.63～1.75	冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	100～150
吸水性/%≤	0.1	压缩强度/MPa	60
拉伸强度/MPa	34.5～69	弯曲强度/MPa	100～120
伸长率/%	10～20	洛氏硬度	50～65
热导率/W·(m·K)	0.105～0.147	热分解温度/℃	170～200
线胀系数/$10^{-4}K^{-1}$	1.75	介电强度/$kV \cdot mm^{-1}$	16～20
脆化温度/℃	-40	熔融温度/℃	140
平均最高使用温度/℃	75	软化温度/℃	100～130

PVDC 片材的优良特性，很好地解决了困扰食品工业几十年的肠类包装与储存期之间的矛盾。在美国，PVDC 作为阻隔层的热收缩膜技术也得到突破性的进展，这种热收缩膜依托多层共挤技术，产品结构多为：(外) LLDPE/EVA/PVDC/EVA/SLRLYN (内)。在这种结构中，充分发挥了PVDC同时具有阻氧、阻水汽的特点，加上成形薄膜经 γ 射线专利技术照射后灯得到很高的收缩率 (大于 30%)，满足于冷鲜肉包装工艺要求，多用于大块鲜肉的真空包装，在美国及南美，每年用于此用途的 PVDC 树脂超过了 1.5 万吨。在中国，随着多家肉类加工厂争夺国内市场的激烈竞争及国内低温配送渠道的完善，PVDC 热收缩膜也将会有更大的发展。

PVDC 共聚物可经配方后同 PVC 一样进行挤出造粒，或高速混合后直接采用粉料进行挤出成形、注射成形、共挤出、挤出层合、挤出单丝和涂布。PVDC 共聚物的通用和注射模塑级的典型配方是：增塑剂癸二酸二酯或乙二酸二丁酯 2%～10%，PVDC 共聚物的热稳定剂、焦磷酸四钠或者环氧化物 0.5%～1%，户外使用可添加少量的防紫外线剂。玻璃纸或其他塑料薄膜上涂布用的 PVDC 共聚物，一般是水为溶剂的水溶性溶液，提高阻隔性，高速自动包装机上的快速充填包装热封。因为 PVDC 有良好的热封性，热封温度较低，150～160℃即可。PVDC 共聚物可挤出吹塑成薄膜或流延成形，温度应严格控制在 204℃熔融状态下，防止温度过高和时间过长而发生分解。

PVDC 乳胶，涂在其他塑料材料 (如流延聚丙烯薄膜) 上，就制成有特殊性能的膜，可用于药品、香烟、咖啡等的外包装，有利于内容物在高湿度的环境条件下流通，如今这种包装形式已得到了广泛的应用。PVDC 由于其不燃性，可以作为防火涂料，涂在仓库等防火重地的墙壁上。由于 PVDC 的密度高，密度比水大，入水速度快，并且不粘水，所以 PVDC 拉丝后可做成渔网，此项技术已在新加坡、日本及我国沿海各地得到应用；PVDC 做成的滤网也广泛应用在进口汽车化油器中。PVDC 长丝编织时其柔软性好，具有较好的耐候性，可做棒球场、足球场内的人工草坪等。

PVDC 的生产厂家有：江苏南通树脂厂、锦西化工研究院、上海天原化工厂；美国 Dow 化学公司、美国石油公司、日本吴羽化学公司、日本东亚合成化学公司等。

3.5.10 共混改性聚氯乙烯

PVC可以用多种塑料或橡胶共混改性，制成宏观上均相、微观上分相的塑料合金，使之工程化，或提高综合性能，或改善某一性能，或赋予某种功能，或改善加工性能，或降低成本。PVC与聚甲基丙烯酸甲酯、乙酯、正丙酯、正丁酯、正戊酯、聚丙烯酸甲酯等可以形成完全相容的共混物；而PVC与低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丁基橡胶等相容性较差，必须使用相容剂（如氯化聚乙烯、EVA、EPDM、氯化丁苯橡胶等）才能得到性能良好的PVC合金。

橡胶增韧改性PVC树脂的优点主要来自其特殊的两相结构，在PVC/橡胶共混体系中，球状的橡胶粒子分散在PVC基体中成"海-岛"结构，PVC基体呈连续相。通常两者相容性较好，有较高强度的界面。橡胶粒子在受到冲击、弯曲是能诱发银纹和剪切带，形成裂纹来吸收能量，而在裂纹扩展时，橡胶粒子又能发生弹性形变来阻止裂纹的扩展。目前报道的橡胶改性PVC体系有PVC/NBR体系、PVC/EPDM体系等。

丁腈橡胶（NBR）分子中含有大量的极性键，对外表现出较强的极性，与PVC共混时相容性非常好。PVC和NBR在150℃下机械共混时，即使体系中没有交联剂的存在，PVC/NBR体系都能形成部分交联体系。动态力学分析发现，其动态力学谱图上在高温处只有一个损耗峰，且介于两组分之间，当PVC含量增高时，峰向高温方向移动。这说明了PVC与NBR两相之间具有较好的相容性。体系中交联结构的存在使体系具有良好的综合力学性能。随着NBR含量的增大，体系的断裂延伸率迅速增大，但拉伸强度有所下降。

EPDM是乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物，在常温下呈柔软的橡胶态。EPDM为非极性高聚物，因此在与PVC进行共混改性时，两者之间的相容性极差。有研究者在共混体系中加入第三组分硫醇类化合物作为增容剂来提高两相之间的相容性，在共混过程中，硫醇类化合物一端与PVC反应形成接枝物质，另一端则与EPDM缠绕在一起，其作用恰如在聚合物基复合材料中所用的偶联剂。通过增容剂的作用，PVC与EPDM之间的界面得到强化，从而达到改性增韧之目的。加入硫醇类化合物的共混体系缺口抗冲强度比PVC基体树脂提高6倍以上。

弹性体是目前改性PVC树脂的用量较大的一类高分子聚合物。在PVC/弹性体共混体系中，弹性体呈微粒状分散在基体树脂中，在界面处两相间形成具有一定强度的界面层。其增韧机理与橡胶增韧PVC机理相似。常用于改性PVC树脂基体的弹性体有：MBS树脂、ACR弹性粒子等。

MBS树脂是将甲基丙烯酸与苯乙烯的共聚物接枝于聚丁二烯或丁苯橡胶上得到的一类高聚物。在高聚物分子链上，苯乙烯为刚性链段，聚丁二烯或丁苯橡胶为柔性链段，二者的协同效应赋予MBS分子很好的柔韧性。郭秀春等用机械共混的方法制备出PVC/MBS改性体系。从热力学角度分析，MBS的溶解度参数为9.4～9.5，PVC的溶解参数为9.5～9.7，两者之间能形成良好相容性的共混体系。同时通过动态力学分析发现，两者在高温处只有一个玻璃化温度 T_g = 89.4℃，介于两者的 T_g 之间。体系中，MBS相中的MS链段与PVC相形成相容性很好的"连续相"，而橡胶链段则分散在连续相中形呈微观上的"分散相"。在受到冲击时，分散相橡胶链段与连续相之间能形成裂纹吸收和转移冲击能量。

ACR类改性剂具有较高的抗冲强度、拉伸强度、模量、热变形温度及耐候性。丙烯酸酯（ACR）抗冲击改性剂属于核壳结构共聚物。这是一类特殊的丙烯酸酯类弹性体。这类聚合物由两部分组合，构成通常所称的"核-壳"结构。利用ACR增韧PVC可获得具有良好冲击性能的共混体系。制备ACR弹性粒子是利用丙烯酸丁酯单体在引发剂及交联剂的作用下首先获得具有轻度交联的PBA胶核，然后再与甲基丙烯酸甲酯单体进行接枝聚合，在胶核表面得到一层PMMA接枝物，形成具有核壳结构的弹性粒子。利用动态力学方法对该粒子进行分析可以发现，其损耗角正切值 $\tan\delta$ 谱图上有两个损耗峰，分别对应与核与壳组分的玻璃化转变温度，这说明了该粒子具有两相结构。利用机械共混法可制备出具有良好相容性的PVC/ACR共混体系。体系中，ACR弹性粒子壳层的PMMA接枝物与聚氯乙烯具有较强的分子间作用，形成较强的界面作用。改性后的体系与PVC基体树脂相比，抗冲强度提高了13倍，体系的加工流动性能也有很大改善。

热塑性树脂是高分子聚合物中的一大类物质，同时也是科研工作者对PVC进行共混研究的热点。PVC树脂可与许多热塑性树脂形成共混体系，如聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、尼龙1010（PA 1010）等。

线性低密度聚乙烯（LLDPE）是一种韧性很好的高分子聚合物。利用LLDPE改性PVC时，改进了PVC的冲击性能，但由于两者热力学的不相容性，共混体系的冲击断面仍然呈脆性断裂形貌特征。用氢化聚丁二烯与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物作为PVC与LLDPE共混物的增容剂后，分散相LLDPE的尺寸明显减小并均匀化，体系的抗冲强度进一步提高，冲击断口由脆性断裂形貌特征转化为韧性断裂形貌特征。这是因增容剂提高了PVC与LLDPE之间的黏合力，使相畴之间能较好的转移内应力。该共混体系成网络状结构的组织形态，两者间相容性很好。

氯化聚乙烯（CPE）是通过在聚乙烯分子链上引入氯原子得到的一种韧性的高分子材料，含氯量小于36%的CPE由于分子中含有较多的未氯化链段，结晶度较高，与聚氯乙烯的相容性较差，界面黏接作用也不好。含氯量大于42%的CPE分子链很僵硬，材料本身弹性较差。CPE在提高PVC韧性的同时，降低了材料本身的模量、强度、耐热性及加工性能。

利用聚丙烯（PP）改性PVC的思想与上述方法有所不同。聚丙烯在常温下显示出刚性，其冲击性能也很差。利用PP改性PVC由于两者化学热力学上的不相容性，其界面粘接较差。向PVC/PP体系中加入CPE或ACR弹性体作为增容剂来提高PP分散相与PVC基体之间的相容性，从而增加界面黏附强度。由DSC分析发现可以观察到PVC/PP体系有两个独立的峰，在加入增容剂后，PVC组分对应的峰变得平缓，这说明CPE对PVC/PP共混体系有一定增容作用，共混合金抗冲强度随PP用量先增加后下降，其间有一峰值，加入增容剂后抗冲强度峰值大幅度提高。

用无机纳米粒子改性PVC是近些年来发展起来的一项新技术。纳米粒子具有独特的表面效应、体积效应和量子效应。用纳米级 $CaCO_3$ 粒子改性PVC可取得增强、增韧的双重功效。无机纳米粒子的分散程度对共混体系的性能有很大影响。纳米粒子增多后，在体系中的分散困难，易产生粒子团聚现象，容易引起体系的应力集中，同时当体系受到外力作用时，团聚粒子易产生相互滑移，使体系性能变差。从试样的拉伸及冲击断口的SEM照片可看出均匀分散的纳米粒子在基体中呈点阵分布，粒子与基体界面间无明显间隙，基体在冲击方向存在一定的网丝状屈服。当纳米粒子用量增大时，在冲击断口中呈团状聚集态，与基体的黏合较差。

3.5.11 玻璃纤维增强聚氯乙烯

增强用玻璃纤维应该用硅烷偶联剂（一般用水溶液）处

理，用于PVC增强的玻璃纤维表面处理应该使用含有氨基，环氧基或巯基，如A-186、A-189或A-1160等硅烷型偶联剂。这类偶联剂可使玻璃纤维表面与PVC呈强结合键，试样受力产生的断面位于纤维外的基体中，可获得制品的高强度和高抗冲击性。不使用偶联剂或偶联剂使出不当，则试样的受力断面位于纤维与PVC的界面，不能发挥玻璃纤维的补强作用。

玻纤增强聚氯乙烯的制备通常采用混合热压法。将一定长度的玻璃纤维经表面处理（如采用硅烷偶联剂为处理剂）后，按一定比例与PVC混合，通过专用设备，加热压合成形；或将涂覆有胶黏剂的玻璃纤维或玻璃纤维无纺布与PVC片基热压成形；或在玻璃纤维与PVC簿膜中间夹入黏性薄膜，交替层压成形以及在PVC糊料中混入玻璃纤维，热压或模压成形等。

PVC经玻璃纤维增强后，具有机械强度高、尺寸稳定性好的特点。与未增强的硬质聚氯乙烯比，其拉伸和抗弯强度高约1倍、常温下抗冲强度高14~20倍，热线膨胀系数低约1/3，热变形温度达96~120℃，抗压强度、硬度、耐疲劳和耐蠕变等性能均有大幅度的提高。可以像金属一样进行车、铣、钻等机械加工，亦可与普通硬质聚氯乙烯一样进行裁切、打孔、焊接和模压加工。

3.5.12 导电聚氯乙烯

最近齐鲁石化发明了抗静电聚氯乙烯塑料组合物及其制备方法，其质量组成含有聚氯乙烯100份，导电炭黑8~12份，甲基丙烯酸甲酯及其丁酯共聚物1~4份，抗冲击改性剂4~8份，硫醇类有机锡1~3份，其他助剂1.5~14份。炭黑经铝钛复合剂处理，与预塑好的树脂在45℃以下混匀、造粒而得。解决了抗静电塑料电性能、力学性能和加工性能不能兼顾的难题，对抗静电防护、电磁屏蔽、抗静电管材等领域意义深远，经济效益显著。

德国Polymer-Chemie公司最近向市场推出由硬PVC、增塑PVC和聚烯烃（PO）组成的导电混料系列产品。该产品主要用于抗静电要求高的高质量制品部件，适用于电子工业、集成电路制备和化工设备制造业，同时可用于电子库房、电子产品部件和运输容器的包装。与一般抗静电处理混料不同，用这种新型复合导电混料制得的制品具有持续导电性，且不要求严格限定的环境条件，不受大气湿度影响，加工和维修方便。产品具有良好的加工性，混料含硬PVC用抗冲击改性剂，有加铅系热稳定剂和非铅系热稳定剂两种产品可供选择，邵氏（Shore）硬度范围宽，另外，还可根据客户特殊要求调整混料的性能。

关于影响PVC导电的因素，目前对此研究得较少，但炭黑、基体及其分散情况对导电高聚物的影响具有普通意义，在此略做介绍。生产炭黑有许多方法，这些方法在工艺和最终产品质量上有显著差别，影响其导电性的主要因素有表面积、粒子尺寸、结构度和表面化学等。粒子尺寸和结构度的影响见表2.2-97。

表2.2-97 粒子尺寸和结构度对炭黑的影响

性能	结构度		表面积	
	高	低	高	低
分散性	较困难	较容易	容易	较困难
导电性	较高	较低	较高	较低
浸润	较慢	较快	较慢	较快
黏度	较高	较低	较高	较低

炭黑的结构度和表面积直接关系到炭黑凝聚体，是炭黑导电性和加工性的重要影响因素。表面积大、粒径小、凝聚力大的炭黑，形成导电链的可能性大；结构度高的炭黑组成凝聚体的碳链长，支化度高，原生粒子多，导电性较强。炭黑表面化学则受炭黑粒子表面的不纯物、氧、氢组成的化学官能团等因素影响。它们对电导率的影响可以通过用高温热处理法或化学处理法得到验证。官能团围绕导电粒子形成绝缘层，使粒子上流动的电子受到抑制，势垒增加，电导率提高，它们对电导率的影响可达2~6个数量级。这些官能团虽对导电性能不利，却有利于PVC对炭黑凝聚体的浸润，有利于炭黑的分散。另外，炭黑粒子的粒径、孔隙度、等轴性及表面状态等因素对炭黑的导电性都有影响。炭黑的结构、粒径及表面化学不仅影响炭黑本身的导电性能，对复合物的导电性，填料的体积分数（或质量浓度）也起决定作用。随导电填料的增加，在低浓度区，电导率随浓度增加缓慢上升，当浓度达到一定值（即逾渗阈值）时，电导率迅速增加，如继续提高填料浓度，电阻率又缓慢提高，出现极限电导率。为了改善材料性能通常用多种高聚物进行共混，但由于表面能各不相同，相容性差，彼此多以分离状态共存，而炭黑粒子能较多地进入亲和力较大的高聚物相，出现富炭黑相，对材料的导电性产生重大影响。

纯PVC虽不会因表面能不同而出现相分离，但因PVC树脂的特殊结构，也能产生同样的结果。PVC树脂颗粒由初级粒子和次级粒子组成，在加工温度较低、混炼时间较短时，PVC次级粒子已熔化，但初级粒子尚未熔化，这样就形成了PVC网状结构，而炭黑粒子只能分布于熔融的次级粒子中，不能进入初级粒子。因此在PVC加工过程中呈现的这种特殊形态结构，故仅使用少量的炭黑即可呈现优异的导电性。

分散剂的作用在于炭黑聚集体的润湿、细化和细化后的稳定，不同的分散剂对炭黑分散的能力不同。有人认为在PVC中部分氧化的聚乙烯蜡对炭黑的分散能力最好，表现在其力学性能的提高、抗静电能力的增强，而且随混炼时间增加表面电阻增大幅度较小。

炭黑在树脂内的分散性是影响其导电性和加工性的关键因素之一。表面积和结构度均可影响炭黑的分散。当炭黑粒径小于20 nm时，炭黑粒子具有较强的吸附能力，需更多的能量浸润，分散较困难。同时炭黑吸附在PVC分子链上，降低了PVC的流动性，即降低了加工性能，但提高了制品玻璃化温度和力学强度。

3.5.13 聚氯乙烯热塑性弹性体

聚氯乙烯类热塑性弹性体（PVC-TPE）是以PVC为主体，通过与弹性体共混、引入交联或歧化结构、合成高聚合度聚氯乙烯（HPVC）树脂，并通过增塑等手段而制成的一种新型弹性体材料。由于PVC-TPE具有压缩永久变形小、高温保形性好、回弹性大、耐老化、耐油、弯曲疲劳强度高、价格低廉等特性，所以应用日趋广泛，对PVC-TPE的研究也引起了国内外研究者的重视。目前，提高PVC-TPE耐热性和回弹性、降低压缩永久变形和提高可回收利用率，成为国际上PVC-TPE研究的主要方向。最近，对聚氯乙烯类热塑性弹性体的共交联、动态硫化型PVC-TPE、用本质素和聚酯短纤维对其的改性、多元共混、纳米技术对其改性等方面的研究都取得了新的进展。

总体上讲，PVC-TPE制备方法可分为共混、交联、高相对分子质量聚氯乙烯增塑三大类。在这三种方法中，共混技术可明显改善PVC的性能，而且工艺简单实用，是目前制备PVC-TPE的主要手段。

共混是改善聚合物性能的主要途径之一，由此可以获得单聚合物组分所没有的综合性能，甚至赋予材料一些特殊的性能。PVC与弹性体共混，可显著提高其弹性等性能，且工艺简单，经济效益显著，因此得到了广泛的应用，见表2.2-98。

表 2.2-98 共混性 PVC-TPE

共混方法	产品性能	研究重点	应用前景
与 NBR 共混	各个方面的综合使用性能极佳、加工成本很低、应用很广	多是针对某一使用领域的特殊要求而加入改性成分	广泛应用于各行业，并根据具体的要求而有不同的配方与工艺
与 CR 共混	耐臭氧、耐油、耐化学品、耐候、耐老化等，并具自熄阻燃性	机械强度不高	多用在对强度等力学性能要求不高的材料
与其他橡胶共混	相容性较差、成本高、应用领域窄	改善其相容性	应用领域窄

非极性橡胶和极性橡胶都可与聚氯乙烯并用。PVC 极性较大，与极性橡胶有很好的相容性。PVC 产品主要是与几种极性橡胶并用，它们直接共混就可制得性能良好的共混胶。实践证明，丁腈橡胶（NBR）与 PVC 具有优良的相容性，因而制成的聚氯乙烯和丁腈橡胶（PVC/NBR）共混胶具有优良的物理力学性能，是世界上第一个商业化的 PVC-TPE。此外，其他极性橡胶，如氯丁橡胶（CR），也可与聚氯乙烯共混，制成性能良好的共混型热塑性弹性体。最近的研究多集中在对此类共混体系的改性上。

PVC 与非极性橡胶的相容性较差，从产品性能和成本出发，这种产品还不能大量投入生产与应用，但通过适当的增容措施，可改善共混体系的相容性，制得某一方面性能良好的共混胶，充分发挥其特殊性能，如耐油性、耐寒性等。

高聚合度聚氯乙烯（HPVC）在应用中常常与橡胶共混，但可直接用作热塑性弹性体，所以将其单独分为一类，有的文献中也将其归于共混型TPE。HPVC的共混工艺可参考 PVC 的配方设计方法与原则。高聚合度聚氯乙烯（HPVC）通常指平均聚合度在 1 700 以上（常用的平均聚合度为 2 500）或分子间具有交联结构的聚氯乙烯树脂，保留了普通PVC多种优异性能的基础上，其拉伸性能、尺寸稳定性、消光性等均有很大提高，而且还具有耐疲劳、耐磨耗、耐候、耐溶剂等优点。HPVC制品可作为橡胶的替代品，具有广阔应用前景。由于HPVC树脂加入增塑剂的产品具有一般橡胶所具有的特点，因此常直接用作热塑性弹性体。HPVC的配方可参考PVC的配方设计方法与原则，以HPVC为主体材料，加入改性剂、增塑剂、稳定剂、填充剂、润滑剂等组分，通常采用的是共混技术。

在PVC大分子链上引入部分交联结构，将使其由线型结构变成网状结构，这种结构上的变化，显著地提高PVC的耐热性、降低热收缩率、改善其使用性能。PVC交联可以采用多种方法，如过氧化物降解交联、辐射交联、交联剂交联等。当过氧化物与PVC同时存在并加热时会发生脱HCl和交联两种化学反应，产生一种凝胶状的不溶物。但由于PVC的熔融和分解温度接近，PVC的分解使制品的交联、着色反应速度也慢，很难得到有使用价值的材料。辐射交联应用非常广泛，美国、日本等国已用此法生产辐射交联的PVC绝缘电线，并且在美国的电线、电缆行业中占 60%。它常采用^{60}Co的 γ 射线作为辐射源，研究焦点多集中在如何提高 PVC 的辐射交联度，如何降低主链的裂解程度上。许多研究表明，在 PVC 中加入多官能团不饱和单体，可在较低辐射量下实现 PVC 交联。通过引入易交联基团也可使 PVC 交联。近年来，通过共聚反应、接枝反应和高分子反应在 PVC 的侧链上可以加入一种容易产生游离基型交联的基团，这种基团可以引起 PVC 交联。三种方法中，使用较多的是利用高分子反应导入方法其中尤以含硫键的物质居多。

3.5.14 聚氯乙烯泡沫塑料

聚氯乙烯泡沫塑料包括软质和硬质聚氯乙烯泡沫塑料等。软质聚氯乙烯泡沫塑料的耐化学性能、耐磨性和老化性能与组成相同不加发泡剂的软质聚氯乙烯相同。而其密度、硬度和力学性能随着加工方法、配方（尤其是增塑剂体系）的不同而变化。软质聚氯乙烯泡沫塑料可做精密仪器的包装衬垫，火车、汽车、飞机和影剧院的座垫、密身材料、导线绝缘材料以及日用品，如衣服、手套、帽子、鞋和室内装潢用品等。

软质聚氯乙烯泡沫塑料的制备方法有机械发泡法和化学发泡法。机械发泡法是先将 PVC 树脂、增塑剂、稳定剂、表面活性及和其他添加剂（如填料和颜料）等置于螺旋叶片式搅拌机或混合器中混合，制成 PVC 塑料溶胶，然后进行机械发泡而制得。化学发泡法包括模压-后发泡法和一步发泡法、挤出-后发泡法、直接挤出发泡法等多种方法。

硬质 PVC 低发泡板材是我国近几年发展起来的新型化学建材。硬质 PVC 泡沫塑料（尤其是交联型）强度高，电性能、耐酸、碱和溶剂性能优良，水蒸气透过率低，具有自熄性，使用温度也较高。其中，交联硬质 PVC 泡沫塑料，是目前各种泡沫塑料中水蒸气透过率最低的，其强度和阻燃性能优于硬质聚氨酯泡沫塑料和硬质聚苯乙烯泡沫塑料，隔热性能、使用温度和耐化学性能与聚氨酯泡沫塑料相当，而优于聚苯乙烯泡沫塑料。它耐腐蚀，耐老化，价格便宜，又有与木材相近的密度和加工特性，在塑料板中，是最理想的木材替代品。

生产泡塑板的方法主要有三种：结皮发泡法、双机共挤法、自由发泡法。结皮发泡法的特点是只用一台挤出机，采用同一个物料配方，通过模头的特殊结构，生产出各部分发泡状况不同的板材，其芯部发泡程度高，比较松软，两个表面层发泡程度低，近于不发泡，形成两个硬皮。这种方法生产的板材，厚度一般为 3～30 mm。

双机共挤法，是用两台挤出机，采用两个不同的物料配方，一台专门挤出不发泡的皮层，另一台专门挤出发泡的芯层，分工合作，生产出表面硬实、内部发泡的轻质板材。这种方法生产的板材与结皮发泡法外表上相似，但设备投资稍大。

自由发泡法与双机共挤法相似，但只用一台挤出机，没有不发泡的皮层，单挤而不是共挤，表面和芯部发泡程度一样。这种方法生产的板材，厚度一般为 1～19 mm。

我国目前采用的，结皮发泡和自由发泡居多。板材的宽度是由模头宽度决定的，一般为 1 220 mm，少数可达 1 600 mm。板材长为 2 440 mm，也可根据用户要求切制。

3.6 使用建议

3.6.1 稳定剂

聚氯乙烯需要添加热稳定剂、抗氧剂和紫外线吸收剂，来减少加工成形时的热降解和以后在各种条件下长期使用的老化降解。作为聚氯乙烯的热稳定剂，必须能与分解放出的 HCl 反应，达到清除 HCl 的效果，能与游离基及双键反应，同时起抗氧剂的效用。

稳定剂相互之间有协同作用，但有些种类相遇时还会有反作用。镉盐或锌盐单独使用，原始性色泽好；但加热时间过长时，颜色就很快变深。钡盐或钙盐对原始色泽无影响；

但在较长时间加热下，有防止严重变色的效果。如果把钡、镉、锌或钙等盐类适当配合起来使用，就会产生协同作用，较全面地完成防止加热变色的问题。加入辅助催化剂环氧油和亚磷酸三壬基苯酯（抗氧剂）后，能再进一步大大增加热稳定性。采用液体的镉钡酚盐体系，可改进黏度，加微量锌盐可改进颜色，加入微量硬脂酸或十八醇可改善透明度。

选择钙、锌系统与环氧油合用，可作为无毒的稳定剂。通常是钡、镉系统与环氧油并用，可提高耐紫外线性能；双酚A型环氧树脂和辛酸锌合用（质量比2:1），具有很好的热稳定性。

由于紫外线对聚氯乙烯有降解作用，对室外应用的制品，如雨衣、天棚、农用软管、薄膜以及荧光灯常常照射的地板铺料，应加各种紫外线稳定剂，以防止变色和发脆。它们有羟基二苯甲酮（与钡、镉稳定剂和环氧油并合用最佳）、丙二酸或水杨酸苯亚甲酯等。此外，炭黑和钛白也是很好的遮光剂。由于聚氯乙烯使用的酯类增塑剂容易氧化降解而影响到塑料的性能，所以还应加入抗氧化剂，如酚类、芳香胺类、磷酸及亚磷酸的酯类等。

3.6.2 增塑剂

PVC的增塑剂，溶解参数与PVC相近，但仍需在150℃下混合，才能扩散到PVC中。最常用的是邻苯二甲酸二辛酯和二异辛酯。二异癸酯及二（十三烷）酯是高级醇的酯，作为高温电缆绝缘材料用，有很好的电性能，还能和环氧油并用，水萃取性较低。邻苯二甲酸的正烷酯的耐寒性好和高弹性。

磷酸酯类的优点是阻燃性和耐溶剂性优于邻苯二甲酸酯类。主要用于电绝缘材料和矿山运输带。

脂肪酸酯类增塑剂，如癸二酸二丁酯和二辛酯，具有良好的耐低温性和高弹性、但成本较高，目前已由石油化工产品的混合脂肪酸和辛、壬、癸等高级醇酯化得到的混合酯来代替，使PVC制品具有很好的弹性。

为了降低成本，可采用一些增塑剂的代用品，如氯化石蜡，氯化石蜡油等。这些材料的溶解度参数比PVC低，与常用的低溶解参数的己二酯并用，用量很有限，但与磷酸三苯酯并用，可以用量较大。

3.6.3 润滑剂

软聚氯乙烯中加润滑剂的主要作用是防止粘在加工设备上，是一些与PVC不太混溶的物质，容易渗析出来，形成一层膜，因而制品容易脱模。常用的润滑剂有硬脂酸钙，用在不透明的产品上。硬脂酸铅在加工过程中熔融，起到蜡一样的作用。三碱式硬脂酸铅是不熔的，也可改善流动性。

硬PVC必须仔细选择润滑剂的种类和配方。合适的润滑剂可以促进流动性。常用的有二碱式硬脂酸铅、硬脂酸钙与硬脂酸或蜡。

硬PVC挤出，选用熔融范围在100～120℃的润滑剂或其混合物，在加工温度达165℃左右时，可得到合适黏度的润滑膜。硬聚氯乙烯压延选用熔点范围140～160℃的润滑剂，硬脂酸铅和硬脂酸镁的熔点恰好在这个范围之内。

3.6.4 填料

在不透明的制品中，填料可以提高硬度，和高温下电缆的形变，降低材料成本。电绝缘材料，如瓷土、各种天然和人造碳酸钙、碳酸镁、重晶石粉、石英粉及硅酸盐等均可作为PVC的填料。石棉是铺地板的主要填料。

3.6.5 其他

根据各种不同用途和要求，还需加颜料或染料。制泡沫聚氯乙烯，要选择合适的发泡剂，如偶氮双碳酰胺和偶氮二异丁腈。在聚氯乙烯中充填氧化锑，可改进阻火性能。生产聚氯乙烯的密纹唱片和矿山运输带要加抗静电剂，如季铵类化合物。聚氯乙烯糊，加小量的某种聚乙二醇衍生物可降低黏度，由于它会渗析，只能加总量的1%以下。

4 苯乙烯

4.1 概述

聚苯乙烯（PS）20世纪30年代由德国法本公司首先实现工业化生产。聚苯乙烯的单体-苯乙烯，工业上几乎都是以苯和乙烯为原料，通过液相烷基化反应而得到乙苯，然后将乙苯催化脱氢制得苯乙烯。工业生产的苯乙烯纯度为99.4%～99.8%，其中含少量的乙苯、二甲苯等杂质，通常加有少量的丁基邻苯二酚作为阻聚剂，以防苯乙烯在储藏过程中自聚。苯乙烯有着火爆炸的危险，空气中允许的苯乙烯含量（体积分数）为100×10^{-6}以下。苯乙烯的活性大，转变成自由基时的活化能较低，易于聚合。

苯乙烯的聚合方法很多，工业上则主要采用本体聚合工艺和悬浮聚合工艺。本体聚合工艺通常是先将苯乙烯在预聚釜中于一定温度下预聚到20%～35%的转化率后，再送入塔式反应器，进一步升温聚合至转化率为95%左右。聚合物连续由反应器底部排出，经挤出、切粒成粒状树脂。因聚合体系中不含添加剂，故不需对聚合工艺过程增设后处理和污水净化装置，制得的聚苯乙烯透明度高，电性能良好。但该法聚合反应热不易扩散，反应温度较难控制，其聚合物分子量分布较宽，单体含量较大。

悬浮聚合中，由苯乙烯、引发剂、水、分散剂等组成聚合体系，苯乙烯悬浮于水相中，在机械搅拌的作用下，单体分散成均匀的小液滴中，体系成为浆状物，聚合反应发生在小液滴中。反应生成的聚合物经洗涤、干燥后，即得珠状PS树脂。高温悬浮聚合工艺主要用于生产细粒型的通用级聚苯乙烯（GPS）。低温悬浮聚合工艺主要用于生产粗粒型聚苯乙烯，主要用作EPS和苯乙烯型离子交换树脂基体。悬浮聚合可避免本体聚合中的一些问题，树脂分子量分布较均匀，聚合反应较完全。残留单体少，但因聚合体系中存在分散剂等杂质，影响树脂纯度、透明度和电性能。此外，悬浮聚合物是珠粒树脂，易直接处理成EPS。

PS树脂具有许多优异特性，因而迅速发展成为塑性塑料的大品种之一。同时，从20世纪50年代开始，国外就积极地对PS进行了各方面的改性研究，主要通过苯乙烯与其他单体的接枝、嵌段共聚，聚苯乙烯与橡胶或其他高聚物的共混，与玻璃纤维等增强改性，开发了一系列具有高抗冲（HIPS）、耐气候、阻燃、高透明PS、可发性聚苯乙烯（EPS）、共混合金等改性品牌，形成庞大的PS树脂体系，从而扩大了应用领域。

4.2 结构与性能

PS无色透明、质坚、性脆，为玻璃状的非结晶型塑料，敲击其制品有清脆的金属响声，无毒、无臭、易燃烧，燃烧时发浓烟并带有松节油气味，吹熄可拉长丝。密度为1.04～1.07 g/cm^3，相对分子质量一般为（2～3）$\times 10^5$，吸水率很低，约0.02%～0.05%，稍大于PE，但对制品的强度和尺寸稳定性影响不大，制品能在潮湿环境条件下保持其强度和尺寸稳定性。

PS树脂为高分子烃类聚合物，主链为饱和碳-碳链，每个结构单元（链节）有一个较大的侧基-苯环，结构单元以头-尾方式键接。从立体构型来看，通用级PS基本上是无规立构的线型高聚物。由于聚合反应中氧、单体等杂质的存在，在PS分子中也存在一定程度的不饱和性或很低的支化度以及醌基结构。若采用特殊催化剂进行定向聚合，则聚合产物为等规结构。

PS的力学性能同树脂的合成方法、聚合物相对分子质

量、所含杂质多少以及试样受力状况、环境条件等因素有密切关系。常温下质硬且脆，无延伸性，拉伸至屈服点附近即断裂。拉伸强度和弯曲在通用热塑性塑料中最高，拉伸强度可达60 MPa；但抗冲强度很小，难以用做工程塑料。耐磨性差，耐蠕变性一般。力学性能随温度的影响比较大。温度升高，抗拉强度、弹性模量显著下降，温度升至80℃以上断裂伸长率将急剧增大，试样变软发黏。在一定范围内，拉伸强度的高低取决于树脂相对分子质量的大小，当其相对分子质量小至5×10^4以下时，拉伸强度很低，脆性很大。随相对分子质量增大拉伸强度逐渐增加，脆性随之减小；当相对分子质量大于10×10^4以后，其强度变化不太明显。此外，受力状况也影响强度变化，通用级聚苯乙烯在长期载荷作用下，拉伸强度可能降至原有强度的1/3~1/4。因此，承载时间大于两星期以上的制品，设计强度应考虑有效系数。抗压强度是热塑性塑料中较好的，但高温下变差，压缩变形很大。其变形量超过一定程度后即发生流动。由于PS通常是处于玻璃态使用，当受外力作用时，分子链段难以运动，来不及将应力迅速转移而集中于薄弱点上发生断裂。其抗冲强度相当低，对缺口十分敏感，性脆易裂，通常仅能在低负荷下使用。制品设计时尤其要严防尖角、缺口、厚薄相差过大等，以减小应力开裂。聚苯乙烯的硬度较大，弹性模量相当高，约3.5×10^3 MPa，质地坚硬。但耐磨性差，制品表面易因摩擦而产生划痕，不宜用于大负荷耐磨零部件材料。温度对PS的拉伸强度、弹性模量、抗冲强度和断裂伸长率均有较大影响。其中，拉伸强度和弹性模量随着温度的提高而迅速下降，抗冲强度的下降趋势较缓，而断裂伸长率的变化较为复杂，在玻璃化转变前，随温度的提高而略有下降，之后则急剧增加。

PS的耐热性能不好，玻璃化转变温度（T_g）约100℃，热变形温度仅为70~90℃，长期使用温度仅为60~80℃，这也是是通用级聚苯乙烯的突出缺点之一。聚苯乙烯加热至300℃以上开始解聚，在高真空和350℃左右将急剧分解成低聚体，同时放出苯乙烯、甲苯等物质。一般来说，PS的耐热性与其相对分子质量关系不大。但聚合物中的单体及其他低分子物含量对耐热性影响较大，若聚合物中残留单体含量从0增至5%时，其软化点可能降低30℃左右。聚合时若在苯乙烯单体中掺混一些α-甲基苯乙烯，则有利于提高聚苯乙烯的耐热性。

PS耐低温性也不好，脆化温度为-30℃。聚苯乙烯的比热容较低，为（1.3~1.5）$\times10^3$ J/（kg·K），随温度升高而明显增大，当加热至200℃时，其值将增至室温的两倍。PS加热熔融快、塑化效率高、冷却固化也迅速，且不结晶、成形收缩率低（0.4%~0.7%），制品尺寸稳定性非常好。PS的热导率低且不随温度高低而变化，一般为0.04~0.13 W/（m·K），聚苯乙烯泡沫塑料热导率更小[仅0.044 W/（m·K）]，是优良的绝热、保温、冷冻包装材料。线膨胀系数较大，为（6~8）$\times10^{-5}$/K，与金属相差悬殊，故制品不宜带金属嵌件。此外，聚苯乙烯还容易燃烧，燃烧速度缓慢，燃烧时有黄烟产生。

透明性好是PS的最大特点，由于密度和折射率均一，可见光区内没有特殊的选择吸收，具有很强的透射性，透光率可达88%~92%，同PC和PMMA一样属最优秀的透明塑料品种，称为三大透明塑料。PS的折射率为1.59~1.60，因而使其制品表面十分光泽，无色、透明，但因苯环的存在，其双折射较大，不能用于高档光学仪器。透明聚苯乙烯制品在日光作用或长期储存时也会出现混浊或变黄的现象。其色深的程度与聚合物中残留单体、残留引发剂、成等杂质含量有直接关系。此外，制品中局部分子取向引起折射率变化也可能使透明度下降。

PS是非极性烃类高聚物，吸水性很低，介电性能良好。表面电阻率、体积电阻率都高，相对介电常数、介质损耗因数小，几乎不受温度、湿度、频率变化的影响。在高频下功率因数也很低，但当频率高达10^7 Hz时，功率因数明显增大，可提高4倍左右，是良好的高频绝缘材料。由于PS不吸水和有很高的表面电阻，使它在高湿度条件下也能耐表面击穿。但是，也因此而造成它容易产生静电，常常需要加入适量的抗静电剂来降低其表面电阻，以防制品受到污染。此外，PS在300℃以上的高温下要发生解理，其挥发出的单体能防止制品表面碳化，使它具有良好的耐电弧性。耐电弧性仅次于三聚氰胺甲醛树脂、聚四氟乙烯和某些有机硅树脂。

PS属非极性聚合物，其溶解度参数δ_p为36 $J^{1/2}/cm^{3/2}$，常温下能溶于芳香烃类（甲苯、苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、异丙苯等）、酯类（乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等）、氯化烃类（氯苯、二氯乙烷、氯仿、三氯乙烯等）、甲乙酮等溶剂，且可以利用这些溶剂对其制件进行粘接。聚苯乙烯不溶于脂肪烃类（乙烷、庚烷等）、低级醇（甲醇、乙醇、丁醇等），也不溶于乙醚、丙酮、苯酚、植物油、水及各种盐溶液。一些非溶剂烟煤油、烷烃、高级醇等，能促使聚苯乙烯制品产生裂纹、开裂等不良现象。聚苯乙烯还能耐碱，耐任何含量的硫酸、磷酸、硼酸、质量分数10%~36%的盐酸、25%以下的醋酸、10%~90%的甲酸以及其他有机酸，但不耐氧化性酸（如浓硝酸），也不耐氧化剂。此外，它的耐油性也差。

PS的耐溶剂性，耐化学腐蚀性随树脂相对分子质量增大而增强。同时还受制品中的内应力、与化学试剂接触的时间、温度以及外力作用等因素的影响。在某些情况下，化学试剂对聚苯乙烯制品的侵蚀程度，可通过对其制品的退火等消除应力的措施而降低。

PS对水和一般户外环境条件的抗耐力很好，但是长时间暴露于紫外线下，会引起变色，强度下降甚至发生脆化。若能尽量降低树脂中的残留单体或加入适量的脂肪族、芳香族的胺，氨基醇之类的化合物，有可能获得较好的稳定效果。

PS的具体性能指标如表2.2-99所示。

表2.2-99 PS的具体性能指标

项目	性能	项目	性能
相对密度	1.05	维卡软化点/℃	100
吸水率/%	0.05	长期使用温度/℃	60~75
成形收缩率/%	0.4~0.7	脆化温度/℃	-30
透光率/%	88~92	线胀系数/10^{-5} K^{-1}	8
折射率/%	1.59~1.60	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.14
拉伸强度/MPa	50	体积电阻率/Ω·cm	10^{17}~10^{19}
断裂伸长率/%	2	介电常数（10^6 Hz）	2.45~2.65
弯曲强度/MPa	105	介电损耗（10^6 Hz）	$(1\sim2)\times10^{-4}$
压缩强度/MPa	115	介电强度/kV·mm^{-1}	20~28
弯曲弹性模量/GPa	3 200	耐电弧/s	60~135
无缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	16	氧指数/%	20
洛氏硬度	M65~90		

4.3 分类及特性

国内PS树脂目前包括4种基本产品：通用级PS（GPPS）、抗冲级PS（HIPS）、可发性PS（EPS）和间规PS（SPS）等，根据不同的使用性能再分成不同的牌号。

GPPS树脂是一种透明的热塑性树脂，通常是粒径3 mm左右的颗粒料，质硬发脆。其挤出片材经横向及纵向拉伸

后，可得到双向 PS 拉伸片材（BOPS），这种材料比较柔韧耐用，基本克服了硬脆的缺陷。GPPS树脂有耐高温型、中等流动性和高流动性产品。

抗冲级聚苯乙烯（HIPS）有高抗冲型、中等抗冲型、耐环境应力开裂型和阻燃型及有光泽型等产品。HIPS树脂含有6%～12%的弹性体；中等抗冲击型 PS 树脂含有弹性体约2%～5%。HIPS抗冲强度及刚性高，有优良的尺寸稳定性，易于加工。近年来，某些高性能HIPS树脂，已开始代替工程塑料ABS在很多方面得到应用。

可发性聚苯乙烯（EPS）一般分为普通型和改性型两种。不同大小的发泡珠粒，用于不同的发泡制品。在美国约有60%的EPS通常用于阻燃改性产品。EPS 树脂一般发泡为堆积密度为 480～640 kg/m^3，质量为 454 kg/块，主要用作缓冲包装，绝热材料及一次性餐具。

SPS 是用茂金属催化剂并利用齐格勒-纳塔连续聚合方法生产的新型的半结晶型聚合物，SPS 的优点是熔点高（270℃）、介电常数低，电性能优异，化学性能稳定，缺点是脆性较大，需要用玻璃纤维增强或与其他聚合物共混来改善其韧性。SPS的机械性能接近工程树脂，潜在的价格却相对较低，有潜力竞争热塑性工程塑料如PET、PBT、PA66、PPS和PPA的一些市场，用于电子/电器部件、汽车部件及医疗器械领域。

4.4 改性及应用

早在 1948 年 DOW 化学公司首次在市场上推出抗冲聚苯乙烯，1952 年，又开发出了成本低、性能好的高抗冲聚苯乙烯（HIPS），随之各种改性聚苯乙烯系列纷纷涌现。

通过聚合物合金化，可将两种（或两种以上）聚合物材料的优点集中体现在一种材料上，并可改进某单品种聚合物某一方面性能上的缺陷。现已研制成功的 PS 合金主要聚苯醚（PPO）/PS 合金、聚烯烃（PO）/PS 合金、聚碳酸酯（PC）/PS合金、聚氯乙烯（PVC）/PS合金、聚酰胺（PA）/PS合金、PS/聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）合金等。另外，通过共聚的方法改善 PS 的某些性能也取得了巨大的成功，其产品包括HIPS/丙烯腈-苯乙烯共聚物（SAN）、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（MS）、苯乙烯-马来酸酐共聚物（SMA）、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物等。

PPO是美国 GE 公司 1965 年开发成功的热塑性工程塑料，耐热性良好，并且具有优良的物理力学性能和电性能，但加工相当困难。1967 年该公司用PS（GPPS、HIPS）改性的PPO，商标为“Noryl”。PPO/PS合金既保持了PPO优异的物理性能和电性能，又易于加工，从而迅速得到市场的认可。PPO与PS均为非结晶性聚合物，是一组典型的相容性聚合物，可以任何比例混容。在PPO/PS合金中，PS起内增塑作用，能改善PPO的流动性。PPO/PS合金提供了热变形温度从90～140℃甚至更高范围的一系列材料，1986 年已有 150 多个牌号。

PS 与聚烯烃的合金化，可用相容剂，也可不用相容剂。PS 和 PO 共混可改进 PS 的耐环境应力开裂性、PO 的刚性及热成形性。除了上述的新型合金外，该工艺的重要性还在于它可解决 PO 及 PS 的回收再生问题，具有较高的环保价值。

PE 具有优良的柔性和抗冲击性能，因而，有利于提高聚苯乙烯的韧性。但是，PS 和 PE 是两种不相容的高聚物，简单共混得不到理想合金，必须加入相容剂。

PP 拉伸强度高于 PS，表面硬度也高于 PS 和 ABS，耐热性也较好。因此，将其与 PS 共混可望提高 PS 热性能。PP 与 PS 不相容，故 PP 和 PS 共混必须加入增容剂。用表面处理后的硅填充 PS/PP 体系能增加聚合物界面间的黏合力，提高 PS/PP 体系的拉伸强度。对降低分散相尺寸具有较好效果。增容剂浓度对分散相相形态影响较大。RPS-MPP（马来酸酐官能化聚丙烯）对 PS/PP 体系有较好的反应增容效果。PS/PP 合金具有 PS 和 PP 的特点、其刚性和抗冲性高于 PP。

用 PS 与 PC 熔融共混，可制得 PC/PS 合金，改善 PC 的加工性能，共混组成对合金的热性能、力学性能和加工性能有较大的影响。PC（聚碳酸酯）、PS 均为透明塑料，PC 性能优异，抗蠕变性能好，使用温度为 -100℃～140℃，可见光透过率达 90%以上，并且，PS、PC 折射率相近，两者共混，可取长补短，PS 的热稳定性、强度及韧性也可得到提高。PC 和 PS 结构中都有苯环，用 DSC 分析 PC/PS 共混物表明，PC 的玻璃化温度降低，而 PS 的玻璃化温度升高，即两组分的 T_g 互相靠拢，说明 PC 与 PS 可部分相容。有研究者也用 DSC 检测 T_g，研究表明 PS/PC 部分相容（见表 2.2-100）。

表 2.2-100 PS/PC 共混物中 PS 与 PC 的 T_g 比较

组成（PC/PS）	PS/℃	PC/℃	ΔT_g/℃
0/100	92.0	—	—
20/80	99.4	148.6	49.2
40/60	103.4	146.6	43.2
60/40	106.2	144.6	38.4
80/20	105.2	148.6	43.4
90/10	103.4	151.6	48.2
100/0	—	154.6	—

部分相容的 PC/PS 受到外力作用时，因其相界面应力分布均匀连续，故冲击和拉伸外力使共混物产生银纹和剪切带，从而使 PC/PS 共混物力学性能提高。PC/PS 合金中，随 PS 含量的增加，共混物熔体的转矩逐渐下降，而 MFR 却逐渐上升。这种加入少量 PS 就可以使 PC 熔体黏度大幅度下降的现象十分有利于加工大型薄壁塑料制品。另外，随 PS 含量的增加，PC/PS 合金的热变形温度有逐渐下降的趋势。目前光盘的基材主要使用 PC，但由于 PC 的双折射大，妨碍了 PC 性能的发挥，通过在 PC 末端上引发双键接枝苯乙烯，以此作相容剂，大大提高了 PC/PS 的相容性，分散粒径可达 0.1 μm 以下。

PVC 和 PS 是两种很重要的通用热塑性树脂，是热力学不相容体系，因此需要对 PVC/PS 进行改性。PVC/PS 共混物的改性方法主要有四种：一是加入嵌段共聚物；二是加入嵌段-接枝共聚物；三是加入接枝共聚物；四是形成互穿网络结构。以上四种方法都可有效改善 PVC 与 PS 之间的相容性，从而提高 PVC/PS 合金性能。

尼龙是结晶性聚合物，拉伸强度高于金属，抗压强度与金属接近。其抗冲强度比通用塑料高得多，并且随水分含量的增多抗冲强度提高，耐油、耐溶剂性能好、使用温度为 -40℃～100℃。因而，对提高 PS 的韧性非常有利。由 Thermofil公司生产的 PA/PS 合金，商品名为 N3-300-4FG，系填充 30%玻璃纤维增强材料。材料的断裂拉伸强度略低于尼龙 66，但大大高于 AS（AS 是未增强苯乙烯类树脂中强度最好的一种）。该材料已在汽车制造和电工技术中应用。

K 树脂系美国Phillips公司于 1972 年研究开发的丁二烯-苯乙烯共聚物，Polar塑料公司开发了 PS/K 树脂合金，可作一次性热成形杯。PMMA 是透明性和耐候性均较好的塑料，PS 与之共混可望提高其耐热性而不影响体系的透明性。EPDM（三元乙丙胶）具有优良的耐热性、耐热性、抗氧化性、高耐热性以及良好的拉伸性能，因而对提高 PS 的性能有较好的促进。Shaw 用 EPDM 和 EPDM-g-St 改性 PS 的研究

表明，加入10% EPDM-g-St对体系拉伸强度影响很小，而抗冲强度显著提高。

PS合金具有优于PS的性能，其应用范围更广，随着我国家电、汽车以及高科技领域的发展，对PS合金的需求也正在不断增长，尤其是量大面广的PPO/PS合金。但是，无论是工程塑料还是通用塑料与聚苯乙烯相容性都不是很好，所以，要制取理想的改性聚苯乙烯共混物必须选用适当的共混聚合物、选取恰当的增容剂、选取最佳的共混工艺。

聚苯乙烯的应用市场非常广阔，主要应用市场包括：包装和一次性产品、电子电气和器具、家具和建筑材料、消费性产品、医用产品等。世界不同地区聚苯乙烯树脂的消费结构明显不同。

包装是聚苯乙烯树脂最大的消费市场，世界30%以上聚苯乙烯用于包装市场，美国和西欧在包装市场中的消费比例高达50%左右。由于白色污染问题，PS在食品包装业的应用在20世纪80年代末受到较大的冲击，但是到90年代中期以后随着EPS回收技术和设备的发展，PS包装材料市场开始好转，国际性连锁店中取代发泡饭盒的趋势有所减缓。近年来发展较快的包装市场是OPS薄膜和片材、硬包装、食品和饮料容器等。OPS具有高光学透明度、高表面光泽度、优异的尺寸稳定性和热收缩性，较高的拉伸模量，主要用于生产薄膜或片材。OPS薄膜厚度一般小于0.08 mm，片材厚度大于0.08 mm。生产OPS的PS树脂要求是具有低残留物含量、高耐温性的通用级树脂，并且加入少量的苯乙烯-丙烯腈共聚物和橡胶改性聚苯乙烯。所有OPS片材都通过热成形方法制成各种制品，如食品包装用各种盘子、盖子和容器。OPS薄膜主要用作窗膜、层压复合材料以及印刷产品。OPS在美国和远东地区应用十分广泛，特别是远东地区近年来OPS发展很快。PS发泡珠粒可制造包装用模塑制品，主要包括热饮料杯和异型模塑制品。EPS防震填充材料已可以回收并重复使用，现在很多EPS填充包装材料生产厂都生产含有回收料的产品。

PS在大型电器市场中主要用于电冰箱的生产，注塑成形制品如分隔箱、门把手装饰物、冷凝液盘及门斗等采用高光泽、高抗冲强度树脂牌号生产，冷冻和冷藏箱门衬里则需采用具有良好的低温韧性的热成形牌号生产。此外，PS还可用于隔断、托盘和盖板，HIPS正在向门衬里市场渗透，并与ABS树脂相竞争。一般室内空调部件、洗衣机的按钮及表盘较少使用PS。在小型电器市场PS主要应用于闪光灯、吸尘器、动力工具、搅拌器、钟表、计时器和吹风机。美国每年用于电视及音响市场的PS占全部电子电器市场的20%～25%。在电视机、组合音响、电子电气仪表部件等注塑制品中均需使用阻燃级PS，通过添加卤素化合物和氧化锑达到阻燃标准。此外，家用电脑外壳也使用阻燃PS。PS在各种电子电器包装如贵重物品盒（带盒的密纹唱片），录音、录像带盒及磁盘盒领域中的消费量在20世纪80年代末和90年代初期呈增长趋势，主要是由于音像磁带等产品需求强劲。录像带盒主要是用HIPS制造的，贵重物品盒正面是透明GPS，底座是HIPS的；音带盒也是用GPS和HIPS制造的。近年来PS在电子电器产品市场的增长较快，其中贵重物品盒和计算机硬盘盒增长最快。

HIPS用于药丸、药片的包装、怀孕测试仪器和其他诊断测试设备。医疗卫生用品将是PS增长轻快的一个领域。玩具、体育用品、娱乐用品中玩具和游戏用品的消费消费量最大；此外，还有室外娱乐器械如钓鱼用具等，上述制品大多是注塑制品。尽管今后玩具、体育用品和娱乐品市场增长轻快，但由于其他低价格树脂在该市场中更有竞争力，因此今后PS在此领域只有适度增长。家用制品主要是注塑成形的各种家用器皿。家用器皿主要是指厨房用品和日用品，如肥皂盒、厨具手柄、家用维修器械、金属容器的盖及罩，盐与胡椒的振动器及咖啡器皿、园艺栽培用喷水壶及水桶、野餐冷冻食品包装、野餐用盘和水壶及其他制品、文具（桌上信件盘、铅笔和画笔食）等。

PS在建筑市场中主要用于屋顶绝缘板和防腐、保温产品，美国每年大约有11%PS消费在建筑建材市场。PS在建筑市场中的最主要用途是屋顶绝热板和层压板。PS泡沫保温产品的传统市场是冷库或其他冷藏建筑，然而近20年来PS挤出泡沫板和EPS模塑板在普通建筑市场中的应用取得了很大的进展。在大多数情况下PS泡沫是与其他材料以片材的形式层合在一起，有时还要加入一些玻璃纤维。在建筑物绝热保温市场竞争的五种泡沫塑料是：聚氨酯板、浇铸聚氨酯泡沫塑料、挤出EPS泡沫板、EPS块状模塑板和酚醛泡沫塑料。不同类型绝热材料的价格随地理位置以及PS相对密度、吸水性、抗压强度等性能的不同而不同。此外，PS在建筑方面还可用于生产：挤出成形的门、展示窗用的透明片、隔断及吸排水管等以及一些注塑成形的制品如百叶窗、壁橱门、天窗等。

PS在家具业中主要用于门、抽屉等低价的盒式部件，以及椅子腿、扶手、靠背及装饰材料等，此类应用均为注塑产品。其他还有应用于房间隔板、镜柜、画框、信件托盘、日历底座和马桶盖等。许多塑料都可以用于家具及装饰材料市场，聚苯乙烯在这一市场不具有明显优势。美国每年大约有2%的聚苯乙烯用于该市场。

4.5 成形加工

由于PS黏度小，流动性好，加工温度范围宽，很容易成形加工。常用的热塑性塑料成形加工方法，如注射成形、挤出成形、吹塑、发泡以及二次加工等方法，均可用于PS的成形加工。GPPS和HIPS主要采用注塑及挤出成形的方法加工成制品，美国挤出成形制品占PS总消费量的45%左右，注塑成形制品占35%左右。EPS占PS消费量的15%左右。

普通的单螺杆挤出机即可用于PS的挤出成形。通常螺杆的长径比为17～24，挤出机料筒加热温度150～200℃。用挤出方法可生产各种PS管、板、片、带、薄膜、纤维等型材。PS透明片材的挤出成形工艺条件见表2.2-101。若将PS片材经纵、横向拉伸取向，即可制得双轴定向的聚苯乙烯塑腐片材（BOPS）或塑料薄膜。它能克服PS片材过脆的缺点，如能在成形时加入适量的韧性树脂（如丁苯嵌段共聚的K树脂），可进一步改进BOPS片材的延展性和低温抗冲强度。BOPS片材还可制成珠光、透明、半透明的各种彩色片材。

表2.2-101 聚苯乙烯透明片材挤出工艺条件

配方		质量比：高抗冲PS 100份，UV-9 0.5份
原料干燥条件		80℃，60 min
料斗下部冷却水流量/L·min⁻¹		10（循环水）
螺杆内冷却水流量/L·min⁻¹		9（循环水）①
料筒温度/℃	一段	150
	二段	170
	三段	190
	四段	200
模具温度/℃	一区	210
	二区	220
	三区	200

原书缺页

易碎裂，且由于熔点很高，加工困难，因此，产量很少。iPS熔点较高，一般为205～215℃，少量高分子量的iPS熔点可高达240℃，而无定形的通用PS熔点仅88～105℃（高、中流动性的），即使是低MFR的耐热级通用PS均聚物，其熔点也只有104～110℃。iPS有较高的密度，软化点高达120℃，而无定形的通用PS软化点仅为90℃左右，iPS不溶于普通PS的溶剂中。

iPS可以注射模塑各种产品，当注射模具温度保持在180℃以上，可以得到结晶度高的制品。但由于iPS脆性很大，目前尚无实际用途，可以用聚烯烃或橡胶来共混改性，提高其抗冲强度，从而获得使用价值。

4.6.3 间同聚苯乙烯

GPPS耐热性、耐化学性较差，使它很难在工程塑料领域得到应用。在低温下（-65℃）用自由基引发剂或Ziegler-Natta催化剂来合成sPS早有报道，但效率和间规度都相当低。1986年，Ishihara首次发现$TiCl_4$或$CpTiCl_3$-MAO催化剂体系能合成高间规度和结晶度的sPS，而且还具有高的催化效率和单体转化率。近几年来，在Ishihara工作的基础上，开发合成sPS的催化剂、研究聚合特性、结构与性能以及加工应用方面已取得较大进展。合成的催化剂主要为Ti系和Zr系两类，其中Ti系占主导地位。

1985年，日本出光公司首先使用茂金属催化剂，制得了苯环在分子主链两侧间规有序排列的结晶间规聚苯乙烯。研究发现，sPS是一种结晶聚合物，熔点高达265～272℃，具有较高的耐热性，尺寸稳定性、耐湿、耐化学腐蚀、电绝缘性。其密度低，比通用工程塑料质量轻20%～30%，与含氟树脂具有同样的电气特性。此外，还具有较高的拉伸强度、模量和尺寸稳定性，并易成形和模塑。sPS的缺点是脆性大，可用冲击改性剂进行增强，以适应结构材料的应用。适合的增强材料有玻璃纤维（GF）、矿物填料和高强纤维。改进后的sPS密度低，韧性、耐热性和电性能良好，吸水率低，可与其他热塑性工程塑料竞争。

sPS的产品性能较通用PS提高很多，极大地推动了人们对合成sPS茂金属催化剂、间规聚合机理、SPS性能以及应用领域方面的研究。1988年，Ishihara采用于$TiCl_4$/MAO和$CpTiCl_2$/MAO催化体系，合成了间同聚苯乙烯（sPS）。现在发现几乎所有芳烃可熔的Ti（m）或Ti（hr）化合物与MAO组成的均相催化体系、均可制备高间规聚苯乙烯。

sPS的原料和无规聚苯乙烯（aPS）的原料相同，aPS中苯环在分子主链两侧无规排列，而sPS中苯环在分子主链两侧间规有序排列，正是这样的构型使其具有较强的结晶能力，也正是因为其较高的结晶度，使其比aPS有着更高的耐热性、耐化学性、尺寸稳定性及优良的电气性能等特点。

sPS具有非常复杂的同质多晶现象。结晶过程中形成何种晶型可通过热、力、溶剂等的作用来控制。具有平面锯齿形构象的α和β晶型可通过热和应变导致的结晶过程而形成。其中，α晶型为六方晶型，其晶胞尺寸为$a=26.3$ Å；β晶型为斜方晶系，晶胞尺寸为$a=8.81$ Å，$b=28.82$ Å。而具有螺旋型构象的δ和γ晶型则可通过溶剂的作用来形成。

sPS与aPS一样，也存在脆性大等缺陷，因此目前sPS的改性主要围绕增韧、增强和合金化等方向。纯的sPS主要用作薄膜和纤维等场合，而要用于其他场合，由于其脆性大，必须经过增韧、增强改性后方能使用。

目前sPS常用的增韧方法是加入SEBS（氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物）、SBS（苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物）、SBR（苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物）、SEPS（氢化苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物）、SIS（氢化苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物）等冲击改性剂来提高其冲击韧性。

玻璃纤维（GF）的加入除了可使其韧性有所提高外，还能起到增强作用，使其力学性能、耐热性能、尺寸稳定性、耐湿性、耐化学性均有所提高。而在sPS增韧改性的同时加入玻璃纤维则既可增韧又可增强。表2.2-104为玻璃纤维增强sPS与工程塑料性能的比较。此外，与玻璃纤维增强的PBT、PET、PPS和其他热塑性工程塑料相比，仍具有更好的流动性、更短的模塑周期和更低的注射压力。

表2.2-104 GF增强sPS和工程塑料性能比较

项目	sPS	PBT	PET	PA66	PPS
GF质量分数/%	30	30	30	30	40
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.25	1.35	1.55	1.37	1.67
吸水率（24 h）/%	0.05	0.06	0.10	0.60	0.20
成形收缩率/%	0.35	0.35	0.30	0.35	0.25
断裂伸长率/%	2.5	3.1	2.5	3.5	1.5
断裂拉伸强度/MPa	118	138	152	177	147
弯曲强度/MPa	185	215	196	255	206
弯曲弹性模量/MPa	9 020	9 500	9 800	8 300	13 700
Izod缺口冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	11	9	8	10	9
热变形温度/℃					
1.80 MPa	251	210	245	250	260
0.45 MPa	269	225	250	262	260
线胀系数（中值）/$10^{-5}K^{-1}$	2.5	4.5	3.0	3.5	2.2
介电常数（1 MHz）	2.9	3.6	3.5	3.3	3.9
介电损耗（1 MHz）<	0.001	0.003	0.007	0.009	0.001
击穿强度/$kV\cdot mm^{-1}$	48	21	26	20	16

除了增韧、增强改性外，sPS的合金化也是其改性方向之一。sPS与ABS共混可提高其耐热性，与PP共混可改善PP的强度和弯曲模量。sPS还可与尼龙、聚酯等热塑性聚合物共混以提高其综合物理性能，但此类体系往往需要经过增容处理。此外sPS与PPO或改性后的PPO共混则可提高其强度。sPS与交联硅橡胶为核的丙烯酸酯类橡胶共混，则除了可改善其冲击性能外，还可获得较好的耐候性。

自20世纪80年代合成出SPS以来，sPS及其改性材料的发展非常迅猛，已经应用于很多领域。汽车工业始终是塑料工业的最大用户之一，sPS也不例外，改性后的sPS具有较好的耐热性、耐化学性、尺寸稳定性、优良的电气性能和力学性能，能与汽车工业常用的聚酯、尼龙等工程塑料相媲美，可望用于汽车发动机罩壳内零部件，如电气连接件、冷却单元、照明系统和空气导入装置等。改性后的sPS可用于电子、电器部件，如表面装置连接器、印刷线路板及其连接器、集成电路支架、锂电池密封件、线圈绕线板、开关和继电器等，其耐水性和耐湿性远远超过尼龙和聚酯。

某些需要耐热和透明度的工程薄膜也可采用sPS，这时可采用与双向拉伸PET、PP相类似的加工工艺。sPS经双向拉伸后制成的薄膜具有耐湿性好、模量高、透明性好、介电性能好、耐酸碱和热水等待点，可广泛地用作摄影胶片和磁带等的基材和电气绝缘材料。

纯sPS经过纺丝成形后制成支数较高的纤维，可用作高温场合下要求耐化学性好的过滤介质，或者用作热固性树脂的增强材料。此外改性sPS还可用作耐热、耐化学性能要求

较高的泵体零部件。

4.6.4 高抗冲聚苯乙烯

为改善聚苯乙烯不耐冲击、性脆、易开裂、易燃烧以及耐热性差等缺点，通过苯乙烯与不同单体共聚或均聚苯乙烯与其他高分子材料的共混、复合、增强等方法进行改性，已开发出一系列聚苯乙烯的特殊品级。其中又以高抗冲聚苯乙烯（HIPS）等几个改性品种发展最迅速，并已在许多应用领域中表现出优异的性能，能与工程塑料相竞争。

HIPS是苯乙烯单体同弹性体接枝聚合而成的无定形聚合物，或者是PS同弹性体（丁二烯等）的物理掺混物。1942年德国BASF公司首先工业生产出HIPS产品并投放市场。大规模工业生产中，HIPS主要采用本体-悬浮聚合和本体聚合两种合成方法，所得共聚物的性能与橡胶的品种、含量和胶粒的大小有密切关系。通常可用丁苯橡胶、无规和等规丁二烯橡胶，也可用丁腈橡胶或乙丙橡胶进行共聚，其中以等规聚丁二烯与丁苯嵌段共聚物为最佳，橡胶分散相以0.8~1.3 μm为宜。由于橡胶在苯乙烯中溶解度有限，接枝共聚物中橡胶含量一般在10%（质量分数）以下，但橡胶粒子内也包裹有树脂，不仅橡胶含量能得到一定程度的补偿，更可贵的是增韧效果能得到大幅度地提高。

HIPS是白色或微黄色的热塑性塑料，具有通用级聚苯乙烯树脂的大多数优点，如刚性好、电绝缘性和化学稳定性好、易着色、易成形加工等。通过加入橡胶组分后，制品的韧性得到明显改善，抗冲击性也通用PS好，但透明性下降，半透明。耐热温度较低，在65℃（马丁耐热），拉伸强度、热弯曲温度都比普通PS低。HIPS的性能同所使用的弹性体的性能和数量有关，因此HIPS在性能上有很大的差别，根据缺口抗冲强度的差别可以分为中抗冲级、高抗冲级和超高抗冲级。HIPS随橡胶及添加剂性能和浓度的不同，拉伸强度和抗弯强度为13.79~48.26 MPa，伸长率10%~60%，光泽度在5%~100%，收缩率约0.6%，热胀系数$5\sim8\times10^{5}$ cm/（cm·℃），MFR 1~10 g/10 min，其维卡软化点可高达101.6℃；具有良好物的耐γ射线消毒杀菌的性能；具有良好的易加工成形性、良好的尺寸稳定性、良好的抗抗冲强度和刚性。不足之处是耐热性、耐光（紫外光）性、耐油性、耐化学性、透O_2性等性能较差。HIPS的一般性能见表2.2-105。

表2.2-105 HIPS的一般性能

性能		数值
密度/g·cm^{-3}		1.04~1.06
拉伸强度/MPa		27.44~35.28
断裂伸长率/%		25~50
拉伸弹性模量/GPa		2.06~2.74
弯曲强度/MPa		39.2~51.94
悬臂梁冲击强度（缺口）/J·m^{-1}		78.4~196
洛氏硬度R		65~75
热变形温度/℃	无退火	70~77
	退火	77~84
体积电阻率/Ω·cm		>10^{16}
介电常数（50 MHz）		2.4~3.8
吸水率（24 h）/%		0.10~0.14
成形收缩率/%		0.02~0.06

HIPS具有与聚苯乙烯树脂同样良好的成形加工性，可用注射成形、挤出成形、热成形、粘接、电镀等方法加工成形。品牌不同的HIPS，其成形加工工艺条件略有差异。

HIPS树脂吸湿性小且吸收水分较慢，微量的水分对成形加工和制品质量没有明显影响，因而一般情况下不必进行干燥。为保证制品的外观质量和最好的光泽度，最好在70℃的温度下干燥2~3 h，可得到更好的效果。HIPS具有很好的热稳定性，在成形温度下一般不易分解，能够掺混较多的回收料而不致严重影响制品性能。对于阻燃级HIPS，加工温度一般不应超过240℃，以防止添加剂产生副反应。

HIPS由于具有易着色和易加工性质而广泛应用于包装、玩具、家庭用品、电子、电器外壳等领域。但是，冲击韧性差，耐热温度不高，不阻燃等缺陷，使其应用受到一定限制。对HIPS实行橡胶、弹性体或高分子共混改性可提高HIPS的冲击韧性，但会牺牲其刚性等性能，达不到同时增强增韧的效果。

HIPS的主要用途是作为包装和一次性用品材料，特别是食品包装和饮食餐具，如日用自动售货机用的分装用杯、各种罩盖、盘、碗等；一次性用盘碟、瓶盖、安全剃刀架、笔杆等。近年来，特种品牌的HIPS产品是开发应用的重点，如仪器仪表和家用电器是不断增长的重要市场，包括小型仪表，冰箱内壁和内部零件、电视机外壳、空调机部件以及录音录相磁带盒等。某些超高抗冲强度且耐高温品牌的HIPS，已能取代价格高的一些工程塑料应用，如做汽车内部饰件等。此外，HIPS在医疗设备、玩具、家具、照明器材、商业机器、办公用品等方面用量也很大。

4.6.5 共聚改性聚苯乙烯

经过多年来的发展，除了HIPS外，还有另外几种较大品种的共聚改性聚苯乙烯如丙烯腈-苯乙烯共聚物（SAN）、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（MS）、苯乙烯-马来酸酐共聚物（SMA）、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物等。

丙烯腈-苯乙烯树脂的制备在工业上有本体聚合、悬浮聚合和乳液聚合等几种方法。但从产品质量、经济指标等考虑，目前还是以本体聚合工艺为主导，后两种聚合工艺不仅所得聚合物相对分子质量分布宽，其组成分布也不均一，主要用于生产供ABS掺合用的SAN（又称AS）树脂。

SAN树脂是线型的非晶形共聚物，是一种无色、透明的热塑性树脂，易着色，能缓慢燃烧。由于聚合物分子中含有丙烯腈链节，与聚苯乙烯相比，SAN树脂有较高的刚性和硬度，不易擦伤，机械强度和耐应力开裂性胜过通用级聚苯乙烯，但仍显脆性，对缺口也敏感。通过对相对分子质量的控制和丙烯腈与苯乙烯配比的调节，可以调节共聚物的性能。一般来说，随共聚物中丙烯腈含量增加，力学性能和耐油性提高，但加工流动性变差，成形困难程度增大，树脂变黄也趋严重。通常丙烯腈含量（质量分数）控制在20%~35%范围。SAN树脂的耐热性较好，可在80~100℃下长期使用。但要注意SAN制品的最高使用温度受应力、环境介质和取向度的影响较大。

SAN树脂的耐油性好，化学稳定性好，能耐脂肪烃、非氧化性酸碱、植物油、某些醇类和洗涤剂，但与一些芳香烃、酮类（丙酮、甲乙酮、环己酮等）、酯类（乙酸乙酯、乙酸丁酯等）和氯化烃接触会被侵蚀。此外，SAN树脂因极性较强，电绝缘性不如聚苯乙烯好，耐侯性优于ABS树脂，SAN树脂与橡胶相容性好，黏合性也好。

除此之外，商品生产中还有包括紫外光稳定级、耐渗透级、玻璃纤维增强级等一些特殊品牌的SAN，其性能得到明显改善。丙烯腈-苯乙烯树脂的一般性能见表2.2-106。

表2.2-106 SAN树脂的一般性能

性能	数值
拉伸强度/MPa	61.94~82.71
断裂伸长率/%	1.5~3.7
拉伸模量/GPa	2.74~3.82

续表 2.2-106

性能	数值
拉伸强度/MPa	96.43～130.93
悬臂梁冲击强度（缺口）/J·m^{-1}	96.0～145.0
热变形温度/℃	87～104
体积电阻率/Ω·cm	10^{16}
介电损耗（10^3 Hz）	0.007～0.001 2
折射率 n_D^{20}	1.56～1.57
成形收缩率/%	0.3～0.7

SAN 树脂加工性能良好，可用注射、挤出、吹塑等方法进行成形加工，SAN 树脂具有一定的吸湿性，成形前应在 75～85℃的温度下预热干燥约 2 h。注射成形物料温度控制在 160～200℃，注射压力 90～110 MPa，成形加工中应注意加热温度不宜过高，熔体在设备内停留时间不宜太长，否则会影响制品的色泽和透明度。SAN 制品还可进行二次加工，加热冲压、涂漆、丝网印刷、超声波焊接、机械加工、真空喷镀、溶剂粘接等。

SAN 树脂最大的用途是作为一种组分来制备 ABS 树脂。此外，由于 SAN 树脂具有很好的透明度和耐化学腐蚀性，可用来制作冷藏柜抽屉、搅拌器、真空吸尘器部件、洗衣机、洗涤剂喷洒器、食用杯盘餐具、冰捅、托盘、化妆品和其他包装容器；无线电、电视机旋钮和标尺、电池盒、磁带盒、接线盒、电话及家用电器零件，仪器仪表面壳、仪表板及罩壳；耐油的机械零件、空调机零件、照相机零件、电扇叶片；笔杆、文教用品、渔具、灯具等；还可用作光学材料、仪表透镜。此外，阻燃 SAN 塑料、玻璃纤维增强的 SAN 塑料具有很高的刚性和尺寸稳定性，广泛用于汽车仪表盘、计算机和打印机工作台等。

苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（MS），共聚反应中两种单体的溶解度参数较接近，很容易制得组分均一的共聚物。工业上可用本体法、悬浮法和乳液法进行聚合。目前最常用的是悬浮聚合工艺，产品为粒状树脂。

MS 树脂除具有聚苯乙烯良好的加工流动性和低吸湿性外，还兼具甲基丙烯酸甲酯的耐候性和优良的光学性能。它的折射率为 1.56，透明度与聚苯乙烯相近，是一种透明、无毒的热塑性塑料。MS 树脂的抗冲强度比聚苯乙烯高，热变形温度与甲基丙烯酸甲酯相近，耐化学药品性不及聚苯乙烯。MS 树脂与其他高分子树脂的相容性好，是一种很好的改性剂。MS 树脂的一般性能见表 2.2-107。

表 2.2-107 MS 树脂的一般性能

性能	数值
密度/g·cm^{-3}	1.09～1.12
吸水率/%	0.12
熔体流动速率/g·(10 min)$^{-1}$	2～4
拉伸强度/MPa	60.76～68.6
弯曲强度/MPa	98～107.8
弯曲弹性模量/GPa	0.80～2.61
冲击强度/J·m^{-1}	18.03
洛氏硬度 M	95
热变形温度/℃	78～89
透光率/%	92

MS 树脂的成形加工性较好，可用注射、挤出、压延、涂覆等方法成形，还可以进行二次加工。其成形工艺条件可参照聚苯乙烯树脂考虑，同时要注意聚甲基丙烯酸甲酯的成形特性。MS 树脂的主要用途是作食品包装容器、罐头内衬、医疗器具、文具用品、玩具、鞋底、胶黏剂和用来与聚苯乙烯、聚烯烃、聚氯乙烯等塑料进行共混改性。也可用作透明罩壳、车用灯罩、电器零件、办公机器的打印部件、家用电器的铭牌、开关配件以及其他各种日用品等。

苯乙烯-马来酸酐共聚物（SMA），由于马来酸酐很易水解，不宜在水的存在下进行悬浮聚合或乳浓聚合，工业上通常是采用本体法或溶液法进行自由基引发聚合。采用溶液聚合工艺时要严格控制单体组成比，马来酸酐配比应在 50%（摩尔）以下。聚合时马来酸酐单体无规地接到聚苯乙烯主链上，形成接枝型共聚物。一般市售产品中马来酸酐含量（摩尔）低于 20%，含量越大成形越困难。

SMA 树脂有不含橡胶的透明共聚物和含橡胶的不透明共聚物两种类型，其一般性能见表 2.2-108。SMA 树脂最突出的性能是有很好的耐热性，随马来酸酐含量、橡胶含量的不同，共聚物的热变形温度有明显差异。马来酸含量 30%（质量）的 SMA 比聚苯乙烯的热变形温度可能高 50～60℃，然而，SMA 中马来酸酐含量也不宜过高，否则成形困难，易引起热分解，影响制品质量。SMA 树脂能溶于碱类、酮类、醇类与酯类溶剂，不溶于水、己烷和甲苯。它能与二元醇或二元胺共热交联成热固性树脂。相对分子质量低的 SMA 性脆，不宜与其他高分子树脂掺混，相对分子质量较高的 SMA 与许多高分子树脂有较好的相容性、可制成 SMA/PC、SMA/ABS、SMA/PVC、SMA/PBT 等合金。SMA 树脂及其部分合金的性能如表 2.2-109 所示。

表 2.2-108 SMA 树脂的一般性能

性能	数值
密度/g·cm^{-3}	1.08～1.10
拉伸强度/MPa	49.98～50.96
断裂伸长率/%	1.7～1.8
弯曲强度/MPa	86.24～87.22
弯曲弹性模量/GPa	3.04～3.33
悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}	21.56
热变形温度/℃	113～121
维卡软化点/℃	118～131
成形收缩率/%	0.5
外观	透明

表 2.2-109 SMA 树脂及其部分合金的性能比较

性能	SMA	SMA/PVC	SMA/ABS	SMA/PC
拉伸强度/MPa	40	43.5	52.4	61.1
断裂伸长率/%	18	8	45.1	39
缺口冲击强度/kJ·m^{-2}	12.0	11.3	14.7	56.4
热变形温度/℃	93.2	75	107	117.6
维卡软化点/℃	113.4	82	126	135.1
使用温度/℃	95～120	70～85	90～115	105～125

透明级 SMA 具有较好的透明度和光泽。在许多应用中，为提高 SMA 的某些性能，可通过熔融共混的方法来制备塑料合金或进行玻璃纤维增强。其玻璃纤维在 SMA 中的含量

（质量分数）可在5%～40%之间，经增强的SMA塑料强度、模量、韧性等在较恶劣的环境条件下也能保持稳定。SMA塑料合金更具有耐热、韧性好，电性能好和尺寸稳定的特点。此外，SMA还有较好的耐磨性和装饰性。

此外，相对分子质量低的SMA可用来作乳胶涂料的增粘剂与增光剂，颜料的分散剂（水溶性颜料），地板抛光剂，农药的乳化剂，黏合剂，地毯的洗涤液，工业烘漆，环氧树脂的固化剂，纺织品上浆，乳液聚合的乳化剂，混凝土的添加剂等。

苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，目前工业上主要是采用活性阴离子顺序聚合。可以制备线型嵌段共聚物（SBS）和星形嵌段共聚物（K树脂）。它们是以有机锂为引发剂，引发苯乙烯单体生成活性基与另一单体丁二烯共聚形成活性二嵌段共聚物，再加入第一种单体（苯乙烯）形成三嵌段线性共聚物（SBS）；若在形成苯乙烯/丁二烯活性二嵌段共聚物之后，再加入多官能团偶合剂，则可偶联生成多臂分支的星形嵌段共聚物。

K树脂具有两相结构，聚苯乙烯为连续相，聚丁二烯为分散相。两相以嵌段共聚的化学键结合为微观复合体系，相界面粘接力很强，使母体聚苯乙烯与橡胶微粒紧密结合而形成一种新型的热塑性树脂。K树脂既保证了聚苯乙烯的透明性（它的透明度可达80%～90%，是苯乙烯系其他增韧树脂远不能相比的），同时还提高了共聚物的抗冲强度、拉伸强度、断裂伸长率和耐磨性。不足之处是以树脂的热变形温度差一些，使用温度在－60～74℃范围内。其韧性在改性聚苯乙烯树脂中也逊色于HIPS和ABS。表2.2-110给出了菲利普K树脂的性能与其他树脂的比较。

K树脂可用聚苯乙烯的成形加工方法如注射、挤出、压延和压制等进行成形，还可以吹塑薄膜或与其他高分子聚合物共混制备透明复合材料。K树脂的熔融温度为204～232℃，成形温度高于232℃时，制品外观质量与透明度变差，抗冲强度也要下降。K树脂吸水性极小，成形前可以不用干燥，它的成形收缩率在0.4%～1.0%范围，随熔体温度和模具温度的提高而增大。注射成形时模具温度控制在60℃以下为宜。K树脂主要用于日用和包装工业，如鲜蛋、水果、蔬菜和其他食品的包装，因其透明而能展示出被包装食品的形态。另外、在制造玩具、医疗器具、化妆品包装、家用器皿等方面，尤其是制造带铰链的透明盒、装饰礼品等经久耐用，外观漂亮，形状奇特，深受用户欢迎。目前，K树脂有KR01、KR03、KR04、KR05和KR10等五个品级。KR01是通用级，可注射和挤出成形。KR03、KR04、KR05均为高冲级，宜挤出、注射和吹塑成形。KR10是薄膜级，宜吹塑成形。

4.6.6 阻燃聚苯乙烯

工业生产阻燃聚苯乙烯树脂一般采用添加阻燃剂的方法。但这种方法生产的产品往往会发生阻燃剂的渗析及阻燃性能不稳定、不持久，产品质量也不理想。如果采用苯乙烯单体与反应型阻燃剂共聚的方法生产阻燃PS，除了能克服以上缺点外，工艺设备不必特别配置，与一般的聚合生产方法相同；操作方便；节省人力、财力、能源和时间；阻燃剂在聚合物中分布均匀、效果持久、产品质量好；环境污染少。

阻燃聚苯乙烯相关研究已有较多报道，工业生产的牌号与种类也很多。大多产品均使用有机溴化物与Sb_2O_3并用，可得到较好的阻燃效果，但用量较大使产品成本提高、透明性下降，而且PS燃烧滴淌严重。为此有研究选用自由基发生剂，成炭剂与溴化物并用，结果发现，溴系阻燃剂与Sb_2O_3复配对PS阻燃调整其配比，可使材料水平燃烧达到I难燃级；加入适量的成炭剂，不仅可改善材料的阻燃效果，同时可抑制淌滴现象；加入自由基发生剂是制造PS透明阻燃材料行之有效的方法，而且大大降低成本。

Atofina推出了阻燃PS系列的两个新牌号：Lacqrene 807和Lacqrene PR543，专门为用于小型电器设备如保险盒和开关盒的注塑塑料制件而开发。电线着火试验表明，它们满足耐火方面最苛刻的要求。单独使用，Lacqrene 807通过了960℃的测试，而Lacqrene PR543能承受850℃的高温，后者与标准抗冲击PS按30:100的比例混合则可承受750℃的温度。在如此低浓度水平下所具有的良好性能表明其成本经济。这些六溴环十二烷阻燃牌号的流变性能有助于在210℃下加工。若用标准冲击级赐与新品树脂按照质量比为30:100配混时，所得共混物承载温度可达750℃。新品树脂的性价比好，可以有色或天然色的颗粒形式存在。

4.6.7 增强聚苯乙烯

增强聚苯乙烯塑料可按热塑性增强塑料的一般制备方法制得。采用的增强纤维包括玻璃纤维、磷纤维和石墨纤维。其中玻璃纤维增强较为普遍。其制备工艺有以下几种：将玻璃纤维与聚苯乙烯树脂充分混合，经挤出造粒，再模压成形；也可采用单螺杆、双螺杆挤出机，或各种混炼机首先制成含玻璃纤维80%，含聚苯乙烯树脂20%的母料，然后再将母料与聚苯乙烯树脂按一定配比掺混均匀，经模压成制品；将玻璃纤维和聚苯乙烯树脂用自动控制装置一道混入模具内成形；在聚苯乙烯树脂聚合时填充玻璃纤维，此法工艺复杂，制造较难，但比上述方法所得增强品级强度高，成形性也好。

表2.2-110 菲利普K树脂的性能

性能	KR01	KR03 KR04 KR05	通用PS	PVC透明片材	PC	透明ABS
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.01	1.01	1.06	1.32	1.2	1.09
拉伸强度/MPa	28	24	52	48	62	39
伸长率/%	10	100	1～4	150	7	
拉伸弹性模量/MPa	1 240	1 378	1 171	1 516	1 732	1 998
弯曲模量/GPa	1 619	1 619	3 307	2 618	2 411	2 067
热变形温度（1.8 MPa）/℃	76	71	91	66	132	79
悬臂梁冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	16	21	11	106	240	265～529
维卡软化点/℃	93	93	99	81		
吸水性（24 h）/%	0.08	0.09	0.05	0.04	0.03	
透光率/%	90～95	90～95	87～94	94	94	85

增强聚苯乙烯料的商品生产中有长纤维型和短纤维等多种类型。由于增强硬苯乙烯的熔体黏度大，流动性差，通常选用短纤维增强粒料较多。

玻璃纤维增强的聚苯乙烯塑料，其物理力学性能及其他性能不仅同玻璃纤维和聚苯乙烯树脂的混合比例有密切关系，在很大程度上还同两相间界面粘接力有直接关系。为此，玻璃纤维要经过表面处理，以促进增强效果。

用玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维等增强的苯乙烯类共聚物，其增强的效果随基体树脂的不同而有差异。相比之下，改性共聚物尤其是丙烯腈-苯乙烯（SAN）的增强效果比聚苯乙烯更显著。一般是随玻璃纤维含量的增加，增强塑料的拉伸强度、抗弯强度显著上升，弹性模量成倍增大，抗冲强度则当玻璃纤维含量（质量分数）达30%左右时，上升趋势明显缓慢，其他性能如热变形温度、尺寸稳定性、热导率、硬度、耐畸变性能等都有所提高；线膨胀系数、吸水率和燃烧速度降低，耐应力开裂性和介电性能也能得到改善。

增强聚苯乙烯塑料的成形加工性能好，可用注射、挤出、真空吸塑、模压、机械加工、焊接、粘接、电镀、印刷等方法成形加工。它的收缩率比聚苯乙烯更小，仅为聚苯乙烯的1/2~1/3。其成形收缩率的大小也受料温、模温、注射压力以及制品结构的影响，需要在生产中加以控制和调节。玻璃纤维增强团聚苯乙烯用注射成形时，物料温度一般控制为250~280℃，模具温度为70~90℃。浇口的尺寸和形状影响着玻璃纤维在型腔内的流动状态，从而直接关系到制品的力学性能（尤其是拉伸强度与抗冲强度）。因此，浇口横截面积不宜过小，且浇口的位置也要选择适当，才能确保玻璃纤维增强聚苯乙烯制品抗拉强度不致太低。

增强聚苯乙烯塑料主要用于要求质轻、比强度高的工业零部件，如加工机械的壳体、轮子，电器系统、带式录音机壳、冷却器叶片、洗衣机轮子、底盘、仪表外壳、汽车内部部件、家具和各种建筑结构材料。近年来，增强聚苯乙烯类塑料已作为结构工程塑料在航空、机车、船舶、农机等部门得到广泛应用。

4.6.8 聚苯乙烯泡沫塑料

工业上通常是先将液体发泡剂与悬浮聚合的聚苯乙烯树脂制成易于流动的半透明的可发性聚苯乙烯（EPS）珠粒，再以EPS作为原料，在一定的温度下进行预发泡。随后将已预发泡的粒子放置熟化一定时间，通过以蒸汽加热的模压法压制成形，即可生产出各种形状的聚苯乙烯泡沫制品。此种方法使用模具简单，操作方便，但难以实现自动化生产。可发性聚苯乙烯（EPS）的性能见表2.2-111。

表2.2-111 EPS树脂的一般性能

性能	数值
外观	珠状
粒度/mm	0.425~2.00
表观密度/g·cm^{-3}	0.62
相对密度	
珠粒	1.05
发泡品（最小）	0.013~0.025
吸水率/%	<0.1
残留单体（最大）含量/%	0.13
比黏度（1%甲苯溶液，30℃）	1.9~2.1
挥发物含量/%	6.0~8.0

注：含量指质量分数。

可发性聚苯乙烯珠粒也可用挤出法成形泡沫片材或薄膜。但是，因其珠粒在挤出机料筒内受热塑化时，容易被压实，可能致使制品密度偏高。为制作细密而均匀的多孔性聚苯乙烯泡沫片材，必须使用能实现自动控制的挤出设备和严格的工艺条件。

乳液聚苯乙烯泡沫塑料，是利用在乳液聚合的粉状聚苯乙烯树脂中，加入碳酸铵和偶氮二异丁腈等发泡剂，经研磨混合后，置于密闭的模具内，在一定的温度、压力下模压成一定尺寸的型坯，再经蒸汽加热发泡成制品。此方法应用不广泛，而可发性聚苯乙烯珠粒在聚苯乙烯抱沫塑料的工业生产中却占有重要地位。

可发性聚苯乙烯泡沫塑料质轻、比强度高，密度可小至0.02 g/cm^{3}以下，是理想的轻质材料；绝热性良好，热导率仅0.044 W/（m·K），适于-40~70℃的介质绝热保温；泡沫由单气泡组成，闭孔结构，水蒸气透过率和吸水率均小，防潮性好；制品尺寸稳定，弹性较好，耐振动负荷好，是良好的缓冲包装材料；成本较低，加工方便，可以用电热丝等工具进行切割，也能与其他一些材料进行黏合；日光下易老化，影响使用寿命，易燃烧自热变形，能被某些有机溶剂溶解或溶胀，选用黏合剂要适当。聚苯乙烯泡沫塑料的一般性能见表2.2-112。

表2.2-112 聚苯乙烯泡沫塑料性能

性能	数值
密度/g·cm^{-3}	0.02
弯曲强度/MPa	0.294~0.343
压缩强度/MPa	0.088~0.108
剪切强度/MPa	1.078~1.47
拉伸强度/MPa	0.216~0.333
冲击强度/kJ·m^{-1}	0.098~0.196
耐热温度（200 g负荷）/℃	80~95
吸水性/g·m^{-2}	0.38

聚苯乙烯泡沫塑料主要用于建筑工业上作绝热材料，其次是一次性餐具和抗振保护性包装材料。其型材宜作电子电器、仪表、玻璃制品的包装和缓冲防震材料；板材多用于建筑、化工管道、反应釜、冷却塔、冷冻机、电冰箱等的保温、隔热、防潮等；片材特别适宜经热成形制作包装容器，尤其是一次性餐具消耗量非常大。此外，还可作浮标、救生器等漂浮器材。经预发泡的聚苯乙烯珠粒则是一种水质净化的新型过滤材料。

4.7 使用建议

聚苯乙烯的吸水率小，成形前一般不进行干燥。为提高制品表面光泽，可以先在70℃左右的温度下预热1~2 h，其制品表观质量更佳。

聚苯乙烯在熔融状态下的表现黏度随温度和剪切应力（或剪切速率）的增高而降低。后者对黏度的影响更为敏感，表现出明显的非牛顿性。在成形加工过程中，要降低熔体黏度提高流动性，为减免树脂在高温下的热、氧降解，提高成形压力或提高剪切速率比提高温度的措施更有利。

聚苯乙烯黏流温度和分解温度的距离较远，成形温度区间较宽，热稳定性好。流动性也好，在黏流态下温度的小范围波动不会影响成形过程的顺利进行。

非晶性聚苯乙烯比热容小，加热熔融和冷却定型都快，制品成形收缩率较小（0.4%~0.7%），制品尺寸稳定性好。

聚苯乙烯的透明度高，任何外来的杂质都会影响透明程度，应注意防止。PS是工业生产塑料中容易成形加工的品

种之一，具有成形温度和分解温差大、熔融黏度低、尺寸稳定性好等特点。在注射成形过程中，其受剪切作用局部取向分子不仅会影响折射率变化，更易导致制品产生内应力且内应力不易自行消失，脱模后的制品最好适当地进行热处理。

聚苯乙烯制品耐环境应力开裂性较差，对缺口很敏感，热膨胀系数也大，因而制件不宜常有金属嵌件，否则容易产生应力开裂。聚苯乙烯很容易着色、粘接、印刷性也很好。

4.8 牌号与性能

表 2.2-113 ~ 表 2.2-119 给出了国内外部分厂家各种 PS 的牌号、性能。

表 2.2-113 部分通用聚苯乙烯的牌号与性能

生产厂家	商品名与牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}	维卡软化点/℃	热变形温度/℃	特性与用途
美国道化学公司	Styron 665U	7.5	14	100	92	快速注塑成形容器、玩具等
	685	2.4	24	107	100	耐高温、通用，挤出或注塑
	685D	1.6	24	108	102	耐高温、高韧性，挤出
美国阿莫科公司	Polystyrene 303TJ	19.3		80		通用、注射
	GIC_2	7.9 ~ 9.5		92 ~ 93		通用、注射
美国 Cosden 公司	Polystyrene 500	11		91	82	易流动，注射
	525	8		94	88	注射，一般用途
	550	2.5		104	94	耐高温，挤出
	625	19	54.5	89	77	高流动、中冲，注射
	650	3	65.4	101	90	耐高温、中冲、注射
美国壳牌公司	Polystyrene 300	9	10	96	85	通用制品
	303	25	10	82	74	通用制品
美国孟山都公司	Lustran HF 66				80 ~ 84	通用制品，中流动，注射
	HF 77	5.2		98	80 ~ 84	通用制品，一般流动性
	HF 105	20.8		83.3		通用制品
	HF 102	3.1		107		耐高温，注射、挤出
	HF 101	2.3 ~ 2.9		107 ~ 108		耐高温，注射、挤出
美国 UCC 公司	Bakelite PS		17	82		通用，易流动
	SMD-3700		25	90		通用
	SMD-3500					
日本旭道公司	PS 666	7.5	12.1	102	82	通用，综合性好
	666R	8.0		101	81	通用，综合性好
	679	24	11	85	72	通用，流动性好
	679R	19		92.5		通用，流动性好
	680	7.5		104.5		通用，可发泡
	683	3.5	13	105	85	通用，耐高温
	685	2.5	11	106	82	通用，耐高温
	686	2.1		106.5		通用，耐高温
	691	2.3		97		通用，高韧性
	XH203	4	80	101		流动性好，高韧性
日本电气化学公司	Denka styrol GP-1	6.5 ~ 9.1	15	88 ~ 96	82	通用，综合性好
	QP-2	25 ~ 30	12	72 ~ 84	74	通用，高流动性
	MW-1	1.0 ~ 3.0	18	84 ~ 92	78	通用，高强度、透明好
	HRM-2	1.8 ~ 2.5	16	98 ~ 102	88	通用，耐高温、强度好

续表 2.2-113

生产厂家	商品名与牌号	MFR/g (10 min)$^{-1}$	悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}	维卡软化点/℃	热变形温度/℃	特性与用途
日本出光石化公司	Styrol HF 10		26		70	通用，易流动、透明好
	NF 20		26		87	通用，一般流动
	HH 30		28		91	通用，耐高温
	HS 100		27		89	通用，耐高温，强度好
日本三菱孟山都公司	Diarex PS HF 55		13～19		74～78	通用，流动性好
	HF 77	5.5	13～19		84～88	通用
	HH 99		13～19		91～94	通用，耐高温
	HH 101		16～21		92～95	通用，耐高温
	HH 102	1.8	16～21		92～95	通用，耐高温
日本三井东亚公司	Tonorex 500	36	26		67	高流动，食品容器
	520	8	26		76	通用，容器、电器仪表零件
	550	2.0	26		81	通用，耐高温，收音机外壳
意大利蒙埃公司	Edistri PS FA	19.5	16	86		高流动，薄壁制品
	NA	7.5	18	98		通用，注射
	NAU	7.5	18	98		通用，耐紫外
	NB	11.5	16.5	92.5		通用
	NLU	7.5	18	98		挤出，耐紫外
	NL	7.5	18	98		挤出，光洁
	ARL-27	15.8	30	89		通用
德国 BASF 公司	Polystyrol PS 143E	9		86		通用，注射
	145D	12		89		通用制品
	148H	4.5		108		通用制品
	158K	2		108		通用制品
	165H	2.2		97		通用，注射
	168N	1.2		107		通用，挤出片材、管材
加拿大 Polysar 公司	Polysar 205	4～7	6.5～7.5	99	89	注射，透明、流动好，符合 FDA 和 UL 94 HB
	520	3～5	34～41	98	87	注射、挤出，耐热、有光泽，符合 FDA 和 UL 94 HB

表 2.2-114 部分 HIPS 牌号与性能

生产厂家	商品名与牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}	维卡软化点/℃	热变形温度/℃	特性与用途
美国道化学	Styron 470	2.6	76	100	90	高冲、挤出
	475P	7.5	82	94		高冲，注射
	6021	3.5	71	103	96	高冲，阻燃
	6075	4.0	76	101	93	UL 94 V-0
美国阿莫科	Polystyrene H-3	4.0	70.9			高冲
	H-4-R(D)	2.92	80	103		高冲
	IH 4C	3.86	86	96		高冲
	IH 4R	3.61	88	96		高冲

续表 2.2-114

生产厂家	商品名与牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}	维卡软化点/℃	热变形温度/℃	特性与用途
美国科斯登	Polystyrene 800	7.4	93	90.5		高冲
	825 (D)	2.14	72	102		高冲
	844 (D)	3.22	71	103.3		高冲
	850	3.5	71	101		高冲
	3669	2.25	72	100		高冲
	3716	6.12	71	95		高冲
	825 TV	4	109	101	92	高冲，电视机外壳
美国孟山都	Lustran HT-76	1.88	75	103.5		高冲
	LX 4200		60	94		高冲，注射
	LX 5300	1.6	87	102		高冲，挤出
美国壳牌	Polystyrene 324A	7.5	104	96		高冲，注射
	325A	5.0	104	102		耐高温，注射
	B-30 (D)	6.15	72	89		高冲，注射
	DP 355	3	70	102		耐高温，高冲
美国联碳	Bakelite PS TMDA 9501		110	96		中冲，通用
	TMDE 5161		160	102		高冲，耐高温
	TMDA 6560		174	96		中冲，通用
	TMDA 2021		240	96		超高冲
	TMD 2030		270	88		超高冲
	TMD 2100		320	90		超高冲
意大利蒙埃公司	Edistri PS RF	9.0	52.5			高冲
	RGL	7.0	64.5			高冲
	Rz	5.5	62.5			高冲
德国 BASF	Polystyrene Polystyrol					
	465M	3	60	102		高冲，挤出
	466Z	4	60	99		高冲，挤出、注射
	473E	10	60	90		高冲，注塑
	475K	4	60	99		高冲，挤出、注塑

表 2.2-115 SAN 树脂的牌号与性能

生产厂家	商品名和牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	密度/g·cm^{-3}	拉伸屈服强度/MPa	缺口冲击强度/J·m^{-1}	热变形温度/℃	特性与用途
Monsanto	Lustran SAN-49	10	1.07	68.95	32	96.1	透明、耐紫外光，挤出级
BASF	Luran KR2556	8	1.08	79.0	29.8	110	透明、热稳定、阻燃 HB 级
	368R	12	1.08	75.0	29.8	101.6	透明、阻燃 HB 级
	388S	8	1.08	83.98	29.8	102.1	透明、阻燃 HB 级
Dow 塑料公司	Tyril 880B	3.5	1.08	82.05	26.6	103.3	耐化学、通用、耐热、高强度、阻燃 HB 级
	Tyril 880	3.5	1.08	82.05	26.6	103.3	耐化学、通用、耐热、高强度、阻燃 HB 级
	Dow SAN 125	25	1.07	41.37	10.6	100	耐化学、高流动、掺合树脂

续表 2.2-115

生产厂家	商品名和牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	密度/g·cm^{-3}	拉伸屈服强度/MPa	缺口冲击强度/J·m^{-1}	热变形温度/℃	特性与用途
Dow 塑料公司	Tyril 1000 B	8	1.08	68.9	16.0	103.3	耐化学、通用、耐热、透明、阻燃 HB 级
A. Schul-man 公司	Polyman 558		1.2	31.0	640	76.6	阻燃
	551		1.18	41.3	320.0	90.5	阻燃 V-05V
	552		1.19	38.6	320	87.7	耐候、阻燃 HB 级
BASF 公司	Luran 358N	27	1.08	71.98	29.8	101.6	高光泽、透明、阻燃 HB 级
	378P	23	1.08	81.98	29.8	102.7	透明、高流动、阻燃 HB 级
Com Alloy 公司	240-3030	5~15	1.3	117.2	58.6	107.2	尺寸稳定、刚性、韧性、高强度、30%短切玻璃纤维、阻燃 HB 级
	240-3020	5~15	1.22	104.8	53.3	101.4	尺寸稳定、刚性、韧性、高强度、20%短切玻璃纤维、阻燃 HB 级
	240-3040	5~15	1.4	126.8	58.6	101	尺寸稳定、刚性、韧性、高强度、40%短切玻璃纤维、阻燃 HB 级
复合物技术公司	SN-30GF		14	124.7		101.6	尺寸稳定、刚性、韧性、30%短切玻璃纤维
	SN-20GF		1.22	103.4		93.3	尺寸稳定、刚性、韧性、20%短切玻璃纤维
	SN-40GF		1.32	127.5		98.8	尺寸稳定、刚性、韧性、40%短切玻璃纤维
Dow 塑料公司	Dow SAN 100	8	1.07			101.1	耐化学、通用、透明、可模塑、阻燃 HB 级
	Tyril 990	8.7	1.07	66.7	21.3	103.8	耐化学、通用、透明、可模塑、阻燃 HB 级
	Tyril 1 011	7	1.08	64.1	16.0	100.6	耐化学、可模塑、耐紫外线、车用、阻燃 HB 级
	Dow SAN 111	13	1.07			100	
	Tyril 125	25	1.07	41.37	10.6	101	通用，掺合树脂
DSM 工程塑料公司	VO-G-40/30/VO		1.48	117.2		98.8	尺寸稳定、电气级、高温性优、30%玻璃纤维、阻燃 V-0 级
	J-40/35/SI/2		1.35	117.2		104.1	润滑、37%玻璃纤维、氧化硅
	Fiberfill J-40/35		1.35	110.3		110	高强度、短纤维 35%

表 2.2-116 英国壳牌公司 SBS 树脂的牌号与性能

牌号	拉伸强度/MPa	30%定伸强度/MPa	断裂伸长率/%	邵氏硬度 A
Kraton 3125	20.3	1.8	1 000	53
3200	4.0	4.4	750	65
3201	12.3	7.7	600	85
3202	5.9	4.2	500	55
3226	4.4	1.9	640	38
2104	11.9	1.4	1 350	43
2109	6.7	2.1	800	47

表 2.2-117 北京燕山石化公司 SBS 的牌号与性能

项目	Y-791	Y-792	Y-801	Y-802	Y-795	Y-805
结构	线型	线型	线型	线型	线型	线型
苯乙烯/丁二烯	30/70	40/60	30/70	40/60	48/52	40/60
充油率/%					50	50

续表 2.2-117

项目	Y-791	Y-792	Y-801	Y-802	Y-795	Y-805
拉伸强度/MPa	24	30	18	28	12	15
300%定伸强度/MPa	2～3	3～4	3～4	4～5	1.5～2.5	1.2～2.2
断裂伸长率/%	900	800	660	700	1 100	1 000
永久变形/%	25～45	40～60	10～30	40～60	50～70	40～60
邵氏硬度 A	70～80	80～95	70～80	85～95	65～75	60～70
外观	白色	白色	白色	白色～微黄色	白色～微黄色	白色～微黄色
用途	黏结剂	塑料改性、黏结剂、沥青掺合物	沥青改性	鞋类塑料改性	鞋类	鞋类、工业橡胶、油漆材料、塑料改性

表 2.2-118 巴陵石化公司 SBS 的牌号与性能

项目	SBS1301-1	SBS1401-1	SBS4303	SBS4402	SBS1551	SBS4452
结构	线型	线型	星型	星型	星型	星型
苯乙烯/丁二烯	30/70	40/60	30/70	40/60	48/52	40/60
充油率/%					33	33
拉伸强度/MPa	19	23	16	22	12	14
300%定伸强度/MPa	2	3	2	3	1.4	1.2
断裂伸长率/%	700	500	600	550	950	900
永久变形/%	40	65	45	65	70	55
邵氏硬度 A	60	85	65	80	60	55
挥发分/%	1.5	1.5	1.5	1.5	2	2
总灰分/%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
外观	白色或微黄色					
用途	黏结剂	塑料改性、黏结剂、沥青掺合物	沥青改性	鞋类、塑料改性	鞋类	鞋类、工业橡胶、黏结剂、油漆材料、塑料改性

表 2.2-119 SMA 树脂的牌号与性能

生产厂家	商品名和牌号	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	密度/g·cm^{-3}	拉伸屈服强度/MPa	缺口冲击强度/J·m^{-1}	热变形温度/℃	特性与用途
Arco公司挤出和注塑级	Dylark	132	1.07	55.8	32.0	101.1	通用、透明、耐热
		350	1.06	35.1	160.0	95.5	通用、热稳定、高抗冲、本色
		232	1.08	51.0	10.6	94.4	通用、透明、耐热、光学性
		700	1.05	33.0	213.3	96.1	通用、热稳定、高抗冲
		250	0.4	1.2		106.6	尺寸稳定、通用、刚性、韧性、
	P20						耐蠕变、20%玻璃纤维
		238	0.8	1.22	89.6	74.6	尺寸稳定、通用、刚性、韧性、
	P20						耐蠕变、20%玻璃纤维
		378	1.1	1.06	34.4	160.0	热稳定、高抗冲、汽车用
		332	1.2	51.0	10.6	106.6	通用、透明、耐热、光学性
		378		70.3	101.3	122.2	耐蠕变、尺寸稳定、通用、刚
	P20	250					性、韧性、20%玻璃纤维
		238	1.06	31.7	176.0	89.4	通用、热稳定、高抗冲、本色
		240	1.08	46.8	80.0	101.6	通用、汽车用
		1	1.06	39.9	80.0	101.6	通用、热稳定、高抗冲

5 ABS塑料

5.1 结构与性能

ABS树脂是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物，也被认为是PS的一个重要改性品种。而实际上ABS树脂是一类复杂的聚合物体系，由接枝共聚物（以聚丁二烯为主链，以苯乙烯、丙烯腈为支链）、苯乙烯与丙烯腈的无规共聚物（SAN）以及未接枝的游离基丁二烯三种成分所构成。

ABS树脂具有复杂的两相结构，即由苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）为连续相，丁二烯橡胶为弹性体分散相以及两相的过渡层所构成。制备方法不同，所得ABS的形态结构也有差异，接枝型ABS的橡胶粒子有网状结构，接枝物多出现在相界面处，两相间结合较强，而共混型ABS的橡胶粒子有明显的边缘，直接影响增韧效果。此外，共聚单体的比例、制备工艺条件（如胶乳的聚合温度、接枝温度等）、橡胶的粒径和结构形态等都是影响产品性能的重要因素。通常橡胶相的粒径从0.1 μm到几个μm不等。橡胶相内平均粒径的大小及其分布，对聚合物性能的整体均衡性包括强度、韧性、外观质量有着重要影响。橡胶粒径增大，韧性增加，但光滑度下降。

一般说来，橡胶含量增大，共聚物的抗冲强度提高，但拉伸强度、刚性、耐热性、耐候性、化学稳定性、透明度和加工流动性下降，苯乙烯含量增大，其抗拉强度、刚性、透明度、加工流动性提高，但抗冲强度明显下降，丙烯腈含量增大，耐热性、拉伸强度、表面硬度、刚性等提高，但抗冲强度、耐候性和加工流动性下降。工业生产上一般控制橡胶含量（质量分数）为5%～30%，丙烯腈含量为10%～30%，苯乙烯含量为40%～70%。

按共聚物的性能和使用要求，商业上提供的ABS树脂品种繁多，诸如超抗冲级、高抗冲级、低温抗冲级、耐热级、耐候级等改性ABS。若在聚合过程中加入更多种的单体，或混入某种化学添加剂，或者与其他高分子材料共混组成塑料合金，则可以进一步拓宽以ABS为基础的共聚物性能范围。

ABS树脂是浅象牙色、不透明、无毒、无味的非晶共聚物。密度1.02～1.05 g/cm^3，不透水、略透水蒸气，吸水率低。在室温下浸泡平衡吸水率不超过1%，物理性能几乎不变。

ABS硬而韧，不同的生产厂、不同品牌的ABS性能差异较大。ABS拉伸强度较高，一般在35～50 MPa范围，特殊品牌可达63 MPa左右。拉伸强度受温度影响较大，随温度升高而明显下降。拉伸过程中产生屈服点，表现一定的韧性。抗弯强度、拉伸强度和表面硬度在热塑性塑料中是较差的，且随温度升高下降幅度较大。弹性模量在塑料中属中等，在低负荷和不太高的温度下压缩形变虽比聚砜、聚碳酸酯大得多，但比聚酰胺、聚甲醛小。

ABS突出的力学性能是有极好的抗冲强度，且在广泛的温度范围内仍具有较高的强度值，低温下也不会严重下降。其抗冲强度的高低与树脂中所含橡胶量的多少、橡胶粒径、分散状况、接枝率等因素有密切关系。同时也受制品使用环境因素的影响。ABS与部分国产塑料抗冲强度的比较见表2.2-120。

表2.2-120 ABS与其他塑料抗冲强度的比较

性能 \ 品种	ABSR-102	聚苯乙烯高化	聚砜 S-100	聚甲醛 M-900	聚碳酸酯 PGII	聚酰胺 1010II型
缺口简支梁冲击韧度/kJ·m^{-2}	20.3	6.26	13.3	13.5	72.7	16.1
悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}	269.5	15.6	61.1	68.6	422	51.1

ABS的摩擦系数较低，但磨损量较高（即耐磨损性较差）。ABS与部分国产塑料质量磨损的比较见表2.2-121。

表2.2-121 ABS与其他塑料抗冲强度的比较

项目 \ 类型	聚酰胺6	聚酰胺 1010II型	聚砜 S-100	聚甲醛 M-900	聚四氟乙烯 SFX-1	ABSR-102	聚苯乙烯高化
质量磨损/mg	12.1	7.4	24.4	13.0	10.3	77.8	103.8

ABS的耐热性不够好，不同的品级热变形温度从65～124℃不等。其上限温度为耐热级和低负荷下的数值，超高耐热型ABS维卡软化点可达145～150℃，一般品牌约85℃左右。ABS的耐寒性良好，通常情况下ABS塑料在-40℃时仍有相当高的抗冲强度，表现出较好的韧性。因此，ABS塑料制品可在-40～100℃范围内使用。ABS的线膨胀系数较小，其值为（6.2～9.5）×10^{-5}/℃。制品的尺寸较稳定。

ABS能缓慢燃烧，普通ABS燃烧速率为30～40 mm/min，无熔融滴落，火焰明亮呈黄色且有黑烟，离火后仍继续燃烧。工业上常用加入无机阻燃剂或与其他难燃的高聚物（如PVC）共混来提高其阻燃性。目前商品生产的阻燃型ABS不燃烧，离火自熄。

ABS具有很好的耐油性、化学稳定性，水、无机盐、碱及酸类对它几乎没有影响，也不溶于大部分醇和烃类溶剂。但与烃类溶剂长时间接触，制品会软化或溶胀，能被酮、醛、酯、氯化烃等有机溶剂溶解或形成乳浊状液体。制品表面受冰醋酸、甲醇及某些植物油等的侵蚀、会引起应力开裂（无应力制件影响不明显）。

ABS的电绝缘性好，基本不受温度、湿度的影响，其绝缘性在很大的频率变化范围内能保持基本恒定。但因ABS塑料有一定程度的可燃性，故不能用作一级绝缘材料。阻燃型ABS能自熄，绝缘等级有一定提高。ABS的电性能见表2.2-122。

表2.2-122 ABS的电性能

项目	60 Hz	kHz	MHz
介电损耗（23℃）	0.004～0.007	0.006～0.008	0.008～0.001
介电常数（23℃）	3.73～4.01	2.75～2.96	2.44～2.85
体积电阻率/Ω·cm	（1.05～3.06）×10^{16}		
耐电弧性/s	66～82		
介电强度/kV·mm^{-1}	14～15		

ABS的丁二烯组分中残留有不饱和双键，在紫外线、热、氧的作用下易产生氧化降解。不加黑色颜料的ABS塑料，在室外应用时不仅色彩、光泽会逐渐衰退，而且会变硬发脆，出现银纹，抗冲强度明显下降，耐候性较差。若在ABS中加入炭黑、紫外线吸收剂或涂以不透明的某些涂料，则可在很大程度上改善其耐候性能，室外暴露1～2年后，制品的外观和有关性能基本不变。近年来采用共聚改性的耐候性ABS，其耐候效果获得了较大程度的提高。

5.2 应用、分类及特性

由于ABS具有综合性能好，价格较低和易成形加工的优点，已成为当今销量最大、应用最广的热塑性工程塑料，广泛用于汽车工业、电子电气工业、轻工家电、纺织和建筑等行业。汽车方面的应用最多，包括车内、车外的一些组件，如汽车外部的散热器格栅，前灯罩和大型卡车上用热成形方法制成的各种饰带，车内的仪表面板、控制板及一些内部装饰部件、热空气调节管道、加热器等，甚至还可用ABS塑料夹层板来制作小汽车的车身和其他壳体部件；在电子电气及轻工家电工业中，广泛用于电视机、收录机、洗衣机、电冰箱、电唱机、电话机、计算机、吸尘器、电风扇、空调

等的外壳及一些零部件；在仪器仪表、轻纺工业中，主要用来制作仪表壳、仪表盘、仪表箱、冷藏储槽内衬、自行车、轻骑车、纺织机、纱锭、照相机、钟表、乐器、办公用品的零部件；建筑上ABS广泛用于排水、排气管道、百叶窗、门窗框架、安全帽等；农业上常被用来制造某些农具。

ABS树脂尽管综合性能良好，在工程技术上已广泛采用，但不透明、耐候性差，不耐高温且易燃烧，其应用范围仍受到一定限制。同时，随着科学技术的飞跃发展，对材料性能提出更高、更苛刻的要求。近年来，为克服这些不足而开发了多种新型苯乙烯系三元共聚物，它们的分子结构虽不是丙烯腈、二烯和苯乙烯三者的结合，但其性能方面既与ABS有相近之处又具某些特性，从而在不同方面改善了ABS树脂的不足。ABS树脂产品的改良，主要在热变形、阻燃性以及耐候变色性、光泽，导电性等诸方面。改善产品质量的方法主要是聚合时加入新组分，与其他树脂共混以及用玻纤增强等。

按照功能特性来划分，ABS通常包括高抗冲级、耐热、高耐热级、阻燃级、透明级、高刚性级、耐候级以及多种ABS合金。

高抗冲级ABS是用一种大粒径（0.3～1 pm）和另一种小粒径PB以一定比例混合后与AN、St接枝，然后再和SAN共混，可以得到抗抗冲强度很高的ABS树脂。用小粒径高接枝率的胶乳和大粒径低接枝率的胶乳掺混也可以改善ABS树脂抗冲击、光泽和加工性。

提高ABS耐热性，除了与其他耐热树脂共混组成合金或添加无机填充物外，主要手段就是向ABS分子链中引入刚直性分子提高主链的刚性，减少对称性，增加侧链位阻以提高玻璃化温度（T_g）。为此，常用α-甲基苯乙烯（α-MS）等作为共聚的第四组分。引入α-MS时，ABS热变形温度最高可达120℃，引入甲基丙烯酸、甲基丙烯腈等也可以使ABS耐热性得到改善。含有苯乙烯-马来酸酐共聚物或酰胺化合物的ABS，其耐热性也显著提高。

赋予ABS阻燃性的主要途径，是在聚合或共混过程加入阻燃剂。常用的阻燃剂有溴化物，如四溴双酚A、十溴联苯醚等，并常用Sb_2O_3做助阻燃剂。低分子阻燃剂的加入，会使ABS的机械强度急剧下降，耐热性、耐光性和固色性恶化，同时增加了发烟性和毒性，此外还会使生产成本增加。采用与阻燃高分子材料［如PVC、氯化聚乙烯（CPE）等］共混，或再加入少量阻燃剂的方法，不仅可使ABS具有相当的阻燃性，还能使上述受损程度大大减缓，乃至利用二者的协同作用使机械强度反而提高，同时制造成本也明显降低。此时，如适当添加一些补强材料则在较佳燃烧性下仍保持较高综合性能。

透明ABS通常是指在共聚物体系中引入甲基丙烯酸甲酯组分，使共聚物中树脂相的折射率降低而与橡胶相的折射率相近，从而改善ABS的透明度。其代表产品有MBS、X-ABS等。另一种更为简单的方法是用PMMA和ABS直接共混。

ABS通过和不同类型、含量的玻璃纤维，用不同的混炼技术，已开发出各种高刚性ABS。一般来说，经玻璃纤维增强的ABS，其刚性可增加2～3倍，挠曲度提高3倍，蠕变、疲劳强度也有所增加，屈服强度和弹性模量与金属相似。玻璃纤维增强阻燃型ABS的刚性、耐热性、耐冲击性、尺寸稳定性都很优异，可以代替金属制造外壳、底板、机架等；有适当的加工性能，外壳、底板、机架可一次成形；制品表面光滑，可用于装潢的外壳等。

ABS树脂的PB链段残留着双链，在光、氧等作用下容易老化。美国Shell Oil公司和Phillips Petrol公司采用加氢PBR和丁苯嵌段共聚物与St、AN接枝，制得了ABS类型的耐候共聚物，接枝可用通常方法进行，所得产品性能同一般ABS。ABS树脂中加入光稳定剂也能提高耐候性。这些光稳定剂有含酚类、丙烯酸和芳基醚等。其中，瑞士汽巴嘉基公司开发的Tinunin 770-癸二酸双（2，2，6，6，-四甲基-4哌啶酯），得到了广泛的应用。虽然这种化合物吸收紫外线的能力不大，但它能抑制电子激发状态，能分解过氧化物，即成为基团的一种受体，能改善对紫外线的稳定性。

在对ABS进行改性时，采用饱和弹性体取代聚丁二烯橡胶，可使共聚物的耐候性能得到大幅度提高，而其他性能基本上不受影响。其代表性品种有丙烯腈-丙烯酸酯-乙烯共聚物（AAS）、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物（ACS）和乙丙橡胶-丙烯腈-苯乙烯共聚物（AES）等。

5.3 成形加工

ABS树脂是无定型聚合物，具有类PS的优良加工成形性能，可采用热塑性塑料的加工设备相同的加工方法如挤出、压延、注射、吹塑、真空成形等制造各类产品，还可进行二次加工，如粘接、机械加工、焊接、电镀等。

ABS树脂吸水率很低，一般情况下不经干燥即可成形加工。因共聚物分子链上含有吸湿的腈基，成形前最好预先进行干燥，控制含水量（质量分数）在0.1%以下，则制品表面能获得更高的光泽度。

ABS的MFR一般在0.2～10 g/10 min（200℃、5 kg）之间。MFR越大，流动性越好。一般情况下MFR小于1 g/10 min的ABS适合挤出成形，MFR大于1 g/10 min的ABS适合注射成形。

ABS树脂为非晶聚合物，无明显的熔点，熔融温度在217～237℃之间，分解温度高于250℃。熔体黏度不高，流动性好；黏度对温度的敏感性不强，有类似聚苯乙烯那样优良的成形加工性能，但也应防止物料的过热分解。ABS熔体属于假塑性流体，表现出“剪切变稀”的特性，具有非常强的非牛顿性流体特性，对剪切速率敏感，可通过调整剪切速率来改变熔体黏度。但对加工过程来说，如果塑料熔体的黏度在很宽的剪切速率范围内都是可用的，则应选择在黏度对剪切速率较不敏感的剪切速率下操作，因为此时剪切速率的波动不会造成制品质量的显著差异，使产品质量的均匀性得到保证。

ABS可用注射、挤出、压延、吹塑等方法成形。经挤出或压延所制得的大面积ABS板材或片材，可再用热成形方法拉伸吸塑成各种形状的制品，也能用焊条进行焊接或粘接成一定形状的产品。不同品牌的ABS树脂，成形收缩率为0.4%～0.7%不等，制品尺寸稳定性好。

一般热塑性塑料注射成形的设备对ABS塑料都能适用。采用螺杆式注射机成形ABS塑料制品时，不仅成形温度较柱塞式低且能保证塑化均匀，有利于提高制品的质量。螺杆结构宜用渐变型的，长径比为12～20，压缩比1.6～2.5，喷嘴最好选用直通式，以防塑料在喷嘴处分解或发生凝固。若成形结构较复杂的薄壁制品时，最好是模具加热40～80℃，其注射速度、注射压力也应适当提高。ABS注射成形工艺条件可参见表2.2-123。

表2.2-123 ABS注射成形工艺条件

项目		壁厚3 mm以下，3～6 mm，6 mm以上
料筒温度/℃	后段	150～220
	中段	175～230
	前段	190～250
	喷嘴	180～235

续表 2.2-123

项目		壁厚 3 mm 以下，3~6 mm，6 mm 以上
模具温度/℃		40~80
注塑压力/MPa		70~140
成形时间/s	注塑时间	15
	总周期	15~60
成形收缩率/%	纵向	0.5
	横向	0.6
退火温度/℃		此制品热变形温度低 5~20
退火时间/h		2
干燥条件		热风或真空干燥，干燥温度 80~90℃，时间 4 h
着色		可用混炼方式着色

由于 ABS 塑料的熔体黏度不高，流动性好，而且从高弹态转变到黏流态的温度范围比较宽，一般热塑性塑料用的单螺杆挤出机即可用来制备 ABS 塑料管、薄板、薄片和各种型材。通常挤出机螺杆结构采用等距不等深渐变型，长径比为 12~18，压缩比为 3~4。ABS 塑料挤出成形工艺条件可参见表 2.2-124。

表 2.2-124　ABS 挤出成形配方与工艺条件

组分与工艺条件			工艺参数
配方（质量配比）/份	ABS 树脂（挤出板材）		100
	抗氧剂 1010		0.5
	DLTP		0.5
工艺条件	原料干燥		用料斗干燥器进行干燥，一般干燥条件 90℃，4h 左右
	料筒温度/℃		
		后段	150~180
		中段	170~195
		中段	175~200
		前段	180~205
	机头联接器温度/℃		180~205
	模具温度/℃		180~220
	机头压力/MPa		2.6~6.0
	上光辊温度/℃		80~95

此外，ABS 还可以在 250~280℃ 的熔融状态下压延成 1.5 mm 左右厚度的片材，所得厚片热机械强度较好，可方便地用各种热成形方法制得拉伸比较大的、结构较精细的某些制品。ABS 也能用吹塑成形方法制备各种中空容器，其成形温度一般控制在 200~215℃ 为宜。温度过高，熔体强度下降，成形困难。

除此之外，ABS 塑料还能用黏结、涂饰、电镀、钻孔、锯切、抛光等方法进行二次加工。它能用甲苯、二甲苯、丁酮、氯仿、酯类等有机溶剂直接黏结，也可以在溶剂中加入少量的 ABS 树脂，配制成溶液型胶黏剂进行黏结。为获得较好的加工效果，进行二次加工之前，一般应对制品表面进行预处理。还需注意，因 ABS 塑料耐溶剂性较差，表面涂饰时对涂料的成分和使用的溶剂需严格选择，常用涂料有丙烯酸漆、三聚氰胺漆、环氧树脂漆和聚氨酯漆等。其中以后两种漆的漆膜最为坚牢且耐化学药品性也好。ABS 塑料还是很好非金属电镀材料，其电镀层与 ABS 的粘接力要比其他塑料高 10~100 倍。

5.4　具体品种

5.4.1　普通 ABS

ABS 树脂为非晶态、不透明的三元共聚物，一般为浅黄色粒料或珠状料，具有三种组分的共同特性，是一种具有坚韧、质硬、刚性好的材料。丙烯腈赋予 ABS 树脂的化学稳定性、耐油性、一定的刚性和硬度，丁二烯使其韧性、冲击性和耐寒性有所提高；苯乙烯使其具有良好的介电性能和光泽，并呈现良好的加工特性。ABS 树脂是这三种组分均一的三元共聚物，聚丁二烯橡胶粒子像"岛"一样均匀分散在SAN 的"海"中，并以化学键接枝在 SAN 界面上，形成这样一种复合树脂结构。当 ABS 制品承受的应力超过其弹性极限时，ABS 中的橡胶粒子可以分散应力集中点，橡胶粒子界面上出现微裂纹，发生白化，同时吸收应力，这是 ABS 抗冲击性优异的原因。因而，ABS 树脂具有耐冲击、耐油、耐低温（-40℃）、耐化学药品性、机械强度和电气性能优良，加工尺寸稳定性和表面光泽性好，并且具有容易涂装、着色等良好的综合性能，是用途极其广泛的热塑性工程塑料，广泛用于汽车工业、轻工、家电、电子、纺织和建筑等领域。

ABS 的性能同橡胶含量有很大关系，橡胶的含量对 ABS 树脂的冲出性能很敏感。如橡胶的含量超过 50%，ABS 树脂的性能近似于橡胶，很柔软。所以 ABS 树脂中的橡胶含量都在 50% 以下，通常为 20%~40%。如果树脂分子量提高，ABS 树脂的抗冲强度也有所提高。聚丁二烯的含量由 24% 增加到 34% 时，使脆化温度由 -27℃ 下降到 -72℃，弹性模数由 1 300 MPa 下降到 950 MPa。橡胶的含量接近 33.5%~39% 范围内，就能保证 ABS 的抗弯模量在 4 000 MPa 以上，脆化温度在 -70℃ 以下。

ABS 树脂的熔融温度为 217~237℃，热分解温度 >250℃。产品具有良好的尺寸稳定性，模塑收缩率小。具有优良的综合物理力学性能，无毒、无臭，耐热、耐冲击，特别是低温冲击性好；电性能、耐磨性、化学稳定性好，耐水、无机盐、碱和酸类；不溶于大部分醇类和烃类溶剂，而易溶于醛、酮、酯和某些氯代烃中；耐候性较差，可燃，热变形温度较低。ABS 树脂一般物理力学性能见表 2.2-125。

表 2.2-125　ABS 树脂一般物理力学性能

项目	性能
相对密度	1.03~1.07
拉伸强度/MPa	34.3~49
伸长率/%	2~4
抗弯强度/MPa	58.8~78.4
弯曲弹性模量/GPa	1.76~2.94
洛氏硬度	R62~118
热变形温度（1.82 MPa）/℃	87
燃烧性	94HB
成形收缩率/%	0.6
流动性（高化式）/$cm^3 \cdot s^{-1}$	0.05
体积电阻率/Ω·cm	$(1.05 \sim 3.60) \times 10^{16}$
介电常数（10^3 Hz）	2.75~2.96
耐电弧性/s	66~82

续表 2.2-125

项目	性能		
Izod 冲击强度/J·m⁻¹	超高冲击型	高冲击型	中冲击型
23℃	362.6~460.6	284.2~332	186.2~215.6
0℃	254.8~352.8	88~265	59~167
-20℃	147~235.2	117.6~147	68.6~78.4
-40℃	117.6~156.8	98~117.6	39.2~58.8

ABS 树脂不透明，因为所用橡胶组分和树脂组分的折射率不同，因此在其界面上发生了光折射、光散射现象。为使制品透明，一定要使橡胶组分和树脂组分基本相同或相近，从制造工艺来说，橡胶粒子的大小应以它不至于发生光散射为宜。

ABS 树脂为无定形聚合物，具有很好加工性能。不仅可用注塑、挤塑、压延、吹塑、真空和发泡等一般成形加工方法加工，还可用冷成形加工法加工。但不可用压缩成形和传递模塑法成形加工，也不宜用热熔法或铸制法。因 ABS 树脂吸湿性小，在一般情况下不需进行干燥即可用于成形加工，若干燥后加工则制品表面光泽更好。

注塑成形时，物料温度控制在 210~240℃，耐热性 ABS 树脂为 240~275℃，注塑压力 58.8~98MPa，模具温度 40~90℃。成形后制品应在红外灯或鼓风烘箱内于 70℃处理 2~4 h。挤塑成形时料筒前部温度 170~180℃，后部 160~170℃，机头温度 170~180℃，口模温度 165~195℃，螺杆长径比 18~20，压缩比 2.5~3.0。

ABS 塑料可用火焰和 ABS 焊条焊接，或用 10% 的 ABS-甲乙酮溶液进行粘接，也可进行钻、锯、切、车、铣等机械二次加工。其制件表面极易进行电镀和印刷。

ABS 广泛应用于机械工业、电子电器工业、仪器仪表工业和汽车工业等。常用作齿轮、叶片、轴承、把手、管道、仪表表盘、仪器外壳、电视机、收音机、洗衣机和电冰箱外壳，汽车用挡泥板、把手、加热器、热空气调节导管，甚至小轿车车身。还可用于生产鞋、箱包和办公设备、玩具、食品包装容器。其电镀产品常用作装饰品和金属代用品，如制作铭牌和装饰件。其泡沫材料可代替木材制造家具和建筑材料。轻工纺织方面用其制作缝纫机、自行车、轻骑车、织布机、纺纱机、纱绽、像机、时钟、乐器等的部件。农用农具及喷灌器材。飞机部件、国防军工设施上亦有重要用途。其合金进一步开拓了应用范围。不同牌号和不同品种的产品用途各不相同。

通用 ABS 的生产单位国内主要有兰州化学工业公司合成橡胶厂、上海同桥石油化工公司化工厂、吉林化学工业公司有机合成厂、厦门明星塑料工业有限公司等。

5.4.2 耐热、高耐热级

ABS 树脂虽具有优良的综合性能，在汽车、电子、自动办公机器领域得到广泛应用，但通用级 ABS 的热变形温度只有 88~89℃，耐热级为 94℃，高耐热级为 105℃。对某些应用领域，也存在耐热性不足的问题，这就需要提高 ABS 树脂的耐热性，以适应国内汽车、家电、办公机械等行业发展的需要。

耐热 ABS 树脂早期的制备方法是通过减少橡胶含量，增加丙烯腈含量和提高分子量为主要手段，但耐热性提高幅度不大。目前，提高 ABS 耐热性主要手段就是向 ABS 分子链中引入刚直性分子提高主链的刚性，减少对称性，增加侧链位阻以提高玻璃化温度（T_g）。为此，常用 α-甲基苯乙烯（α-MS）作为共聚的第四组分。引入 α-MS 时，ABS 热变形温度最高可达 120℃，引入甲基丙烯酸、甲基丙烯腈等也可以使 ABS 耐热性得到改善。含有苯乙烯-马来酸酐共聚物或酰胺化合物的 ABS，其耐热性也显著提高。

日本触媒化学工业公司用约 10% 的 *N*-苯基马来酰亚胺与 ABS 共聚可使耐热性提高到 125℃以上。三菱人造丝用苯乙烯-丙烯腈-马来酰亚胺（SAM）共聚物作为耐热改性剂生产超耐热级 ABS，耐热温度比以前的耐热级 ABS 提高 10℃，达 140℃，并解决了耐热级 ABS 在高温下的稳定性问题，耐冲击性保持不变，还具有优良的物理均衡性和提高加工性，能加工薄壁化和形状复杂的制品。此种 ABS 能用于专用电机制品、通讯器材和汽车内部装潢品等领域。甲基乙烯部分或全部替代苯乙烯制备的 ABS 树脂，其热变形温度可以提高 10~15℃。Brog-Warner公司、Monsanto公司开发了以 α-甲基苯乙烯为主要原料的 ABS 树脂，我国上海高桥石化也研制开发出该品种的 ABS，其热变形温度达 116℃。这是目前应用最广泛的耐热 ABS 树脂，近年来含 *N*-苯基马来亚胺（PMI）的耐热 ABS 树脂已引起重视。其突出优点是，在不降低其他性能的基础上可显著提高 ABS 的耐热性能，在 ABS 树脂中每添加 1% 的 PMI，热变形温度可提高 2~3℃，当添加 5%~10% 时，ABS 树脂的热变形温度可达 125~130℃，可以制成超耐热 ABS 树脂，甚至可与改性 PPO 竞争。表 2.2-126 给出了耐热 ABS 与其他树脂的性能对比。

表 2.2-126 耐热 ABS 与其他树脂的性能对比

性能	耐热 ABS	普通 ABS	高抗冲 PS	SAN	PC
拉伸强度/MPa	49.4	41.2	51.5	68.7	66.7
断裂伸长率/%	1.8	10.0	2.0	2.0	80.0
拉伸模量/MPa	3 080	2 240	3 220	3 500	2 300
弯曲强度/MPa	85.8	72.1	85.8	109.8	98.1
弯曲模量/MPa	3 150	2 310	3 150	3 640	2 300
热变形温度/℃	113	71	93	102	135
缺口冲击韧度/kJ·m⁻²	2.2	35.4	3.3	2.2	
维卡软化点/℃	118	96	104	106	150

5.4.3 抗冲击 ABS

ABS 的抗冲性与树脂中含胶量的多少、粒子的大小、接枝率等因素有关。随着橡胶含量的增加，抗抗冲强度提高；但其他性能，如耐热性、流动性、加工性、耐候性和抗拉强度均有不同程度的变化，通常 ABS 树脂的橡胶含量以 10%~30% 为宜。根据橡胶含量及相关因素的不同，以及由此引起的抗冲强度的变化。增韧橡胶的形态结构、分布状况及物理化学特性也是影响 ABS 树脂抗冲击性能的重要因素，在乳液接枝共聚-树脂共混过程，向顺丁胶种子胶乳中分步加入苯乙烯、丙烯腈，制备的无新种子生成的具有核壳结构的母体 ABS，将不同的胶乳按一定比例混合，或以聚丙烯酸酯部分代替顺丁橡胶的制备母体 ABS，与 AS 树脂共混可以得到高抗冲 ABS 树脂。将不同的粒径和不同接枝率的 ABS 乳液共混，如小粒径高接枝率的 ABS 乳液与大粒径低接枝率 ABS 乳液共混，可改善 ABS 树脂的低温抗冲击性能、表面光泽和加工流动性。

用一种大粒径（0.3~1 μm）和另一种小粒径 PB 以一定比例混合后与 AN、St 接枝，然后再和 SAN 共混，可以得到抗冲强度很高的 ABS 树脂。用小粒径高接枝率的胶乳和大粒径低接枝率的胶乳掺混也可以改善 ABS 树脂抗冲击、光泽和加工性。以单分散系 PB 为种子（粒径 0.3~1 μm），选用甲基丙烯酸甲酯（MMA）为壳，合成一种核壳结构的抗冲改性剂，在用本体聚合制备的大粒径 ABS 树脂中掺入少量这种改性剂，可以使原有的抗冲强度提高 5 倍，而且在低温下其效果更显

著。在PB种子胶乳中分步加入St、AN，制备一种无新种子生成的核壳结构ABS接枝基料，然后再与SAN共混可以制得高抗冲击ABS树脂。此外，通过与其他树脂共混也可以提高ABS的抗冲强度。例如，和PVC共混制成ABS/PVC合金，若加入少量的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）或丙烯酸酯（ACR）类化合物可大幅度提高ABS的抗冲击性能。ABS和少量异氰酸酯改性的有机硅共混可制得抗冲强度很高的ABS合金。具有优良加工性能的高抗冲击ABS提高了普通制品的光泽度，并可使制品厚度降低20%。

通常冲击强度在100～200 J/m之间的ABS树脂属于中冲型ABS，它是用途最广、用量最大的一类ABS树脂。它的抗冲强度与制品的用途及加工方法密切相关，一般地说，高流动中冲型的强度比通用中冲型要低的多。各ABS生产厂均有相应的牌号供应市场，如我国兰州石化公司的101、102、中国台湾奇美的PA757、GE的DFAR等。此类ABS常代替HIPS用于电视机外壳、灯具、电话机、复印机、化妆品盒及各种杂品的制造。

中冲型ABS树脂生产的关键技术是调节ABS树脂相中的橡胶含量，当橡胶含量在8%～14%之间时，无论是本体还是乳液接枝法均可生产出中冲型ABS树脂。而对子乳液接枝/SAN掺混法装置而言，通过改变接枝粉的掺入量就可实现，从而成为中冲型ABS树脂生产的主要方法。表2.2-127为几种中冲型ABS树脂的性能。

表2.2-127　中冲型ABS树脂的性能

牌号品级	Izod冲击强度/J·m^{-1}	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	洛氏硬度R	拉伸强度/MPa
兰化通用型101	>140	2.1±0.2	110.5±1.5	76±3.8
兰化高刚型102	>100	2.5±0.2	114±1.5	81±4
通用型PA757	180	1.8±0.2	113	74
通用型DFAR	214	1.6±0.2	110	79

适当提高ABS组成中的橡胶含量，可使制得的ABS树脂抗冲强度达到180～300 J/m之间，称为高冲型ABS树脂。当ABS组合物的橡胶含量在14%～18%之间，橡胶相粒径为0.25～0.40 μm时，ABS树脂就其韧性而言很容易达到这一级别的抗冲击性。此类树脂在各种机壳、部件、家用电器、灯具、家具等领域用途广泛，市场用量与中冲型ABS不相上下，用途也大体一致，但制品质量优于中冲型ABS的制品。高冲型ABS主要用于对冲击有一定要求的场合，当用户对刚性要求优先时，需选用中冲型ABS。

高冲型ABS产品很多，兰州石化公司生产的ABS-301就是一典型产品。该产品的基本组成是接枝胶粉20%～40%(依接枝粉中橡胶含量而定)；SAN 60%～80%，SAN树脂的数均相对分子质量为50 000～150 000，结合丙烯腈20‰～30‰产品综合性能可达到：Izod抗冲强度大于215 J/m，MFR(1.7±0.2) g/10 min，洛氏硬度106.5±1.5，拉伸强度(45±2.2) MPa，静抗弯强度（72±3.5）MPa。

超高冲型ABS树脂的抗冲强度不应低于300 J/m。一般来说，树脂对应的橡胶含量大多在18%以上。但必须指出的是，抗冲强度并非随橡胶含量及其粒径的增大而不断增加。如果橡胶相粒子很小，起不到增韧作用；但若橡胶粒子太大，由于本身分布很集中，同样也起不到吸收冲击能的作用。一般将橡胶粒径控制到0.2～0.5 μm范围内，橡胶量在25%左右时，抗冲强度达到最高值。有报道表明，使1 μm大颗粒橡胶和0.1～0.3 μm的小颗粒橡胶混合，使ABS树脂中橡胶粒径形成双峰分布，更有利于抗冲强度的提高。超高冲型ABS树脂同高冲型ABS树脂相比，在保持抗冲强度达到300～500 J/m的同时，使刚性、抗拉强度也保持了较高的数值，综合性能得到较大改进。

最近，兰州石化推出了3个新牌号超高冲型ABS产品，系列产品的性能指标表2.2-128。

表2.2-128　兰州石化超高抗冲型ABS性能

项目		SHI-01	SHI-02	SHI-03
Izod冲击强度/J·m^{-1}	≥	350	350	400
静弯曲强度/MPa	≥	60	65	55
洛氏硬度R	≥	90	90	90
拉伸强度/MPa	≥	40	40	35
MFR/g·(10 min)$^{-1}$	≥	0.7	0.7	0.7
维卡软化点/℃	≥	94	94	94

中国台湾奇美的PA-709、PA-747，美国GE的GPM4700，日本JSR-10、JSR-12等都是具有超高抗冲强度的ABS树脂，在机动车辆内部构件、体育防护用品、雪撬、冲浪板、鞋后跟等时韧性要求极高的场合广为使用。

5.4.4　增强ABS

增强ABS主要是由纯ABS与适量（一般20%～40%）玻璃纤维共混、挤出造粒而得。其生产方法有单螺杆挤出法和双螺杆挤出法等，目前以双螺杆挤出法为主。单螺杆挤出法有包覆法、排气式挤出机法和单螺杆直接排气挤出法等。双螺杆挤出法为在双螺杆挤出机中定量加入ABS塑化、与其他添加剂及玻纤混合、增强、排气、挤出、切粒即得产品。其特点是造粒、混炼效率高，产品质量好。

增强ABS不仅与纯ABS树脂一样具有优良的力学性能、电性能、耐热性和加工性能，而且与ABS相比，拉伸强度、抗弯强度和刚性有较大提高，热变形温度显著提高，线膨系数明显降低，成形收缩率下降，产品尺寸稳定性、制品精度提高较大，耐老化性能优于纯ABS，使用的温度范围和应用领域扩大。它的最大特点机械强度高，弹性模量大。一般来说当玻璃纤维含量在40%以下时，其机械强度随玻璃纤维含量增加而提高。当玻璃纤维含量超过40%时，正好相反。表2.2-129列举了玻璃纤维增强ABS前后性能指标。

表2.2-129　增强ABS与纯ABS一般性能的比较

项目	纯ABS	增强ABS
玻璃纤维含量/%		20～40
密度/g·cm^{-3}	1.02～1.06	1.2～1.38
拉伸强度/MPa	27.64～58.84	88.25～107.87
拉伸弹性模量/GPa	0.7～2.8	
断裂伸长率/%	18～20	2～4
弯曲强度/MPa	24.52～93.16	117.67～173.28
弯曲弹性模量/GPa	1.4～2.8	6～9.8
悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}	21～400	69～80
洛氏硬度R	40～75	97～102
热变形温度/℃	70～110	100～110
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	59～130	22～36
吸水量/%	0.3	0.15

西安交通大学用无碱和中碱短玻璃纤维增强ABS，对力学性能和加工流动性能进行了对比研究，得出了玻璃纤维的长径比和含量对材料力学性能的影响，玻璃纤维的长径比对

材料的加工流动性影响不大，中碱玻璃纤维较无碱玻璃纤维增强 ABS 流动性更好。

有研究者将沥青碳纤维制成中间体，用来增强 ABS。制得碳纤维增强 ABS 的力学性能大为提高，当碳纤维体积分数为 20.2%时，抗拉强度提高 61.6%，拉伸弹性模量提高 146.6%，抗弯强度提高 50%，弯曲弹性模量提高 123%，其维卡软化点比 ABS 提高 9℃。

青岛化工学院采用偶联剂处理玻璃纤维制得玻纤增强 ABS，发现将 1.5%的 KH-550 与 10%的马来酸酐接枝 ABS（ABS-g-MAH）并用时，可大幅度提高增强 ABS 的力学性能，抗冲强度提高了 7 kJ/m²，抗拉强度提高了 25 MPa。该院还用短玻纤对 ABS 进行增韧改性，制得短玻纤增强 ABS。材料的抗拉强度、弯曲弹性模量和热变形温度提高。

增强 ABS 可采用与一般 ABS 树脂相似的成形加工方法进行加工。加工前需在电热鼓风烘箱中于 80℃烘干 4 h 以上。注塑成形温度为 175～260℃，压力 98.06～205.93 MPa。模压成形温度 175～260℃，压力 98.06～205.93 MPa。

增强 ABS 主要用作汽车内部部件、电器零件、线圈骨架、录音机机芯底板、矿用蓄电池外壳、仪表外壳、照像机壳、电视机外壳、收录机和空调机壳、缝纫机部件、电动工具、打字机和复印机等办公用具部件等。

增强 ABS 的生产单位主要有化工部北京化工研究院、化工部晨光化工研究院、上海胜德塑料厂等。

5.4.5 阻燃级 ABS

阻燃 ABS 是以纯 ABS 树脂为基材，加入高热稳定性阻燃剂等，经混合、熔融塑炼、挤出造粒而制得。阻燃 ABS 的制备方法通常分两种类型。一是在接枝聚合时加有含卤元素的单体进行共聚，制得接技型阻燃 ABS。此法由于共聚时第 4 单体的加入量受到一定的限制，很难实现满意的阻燃效果。二是将含有卤元素的化合物或聚合物以及其他阻燃助剂与 ABS 树脂进行熔融共混而制得共混型阻燃 ABS，工业生产上已被广泛采用。其典型品牌如含氯量较大的 ACS（UL94 V-0 级），可代替阻燃 ABS 使用；ABS 与 PVC 共混制得的难燃性 ABS 等。

阻燃 ABS 在具有优良的阻燃效果的同时，基本上能保持 ABS 的耐热性、机械强度和成形工艺特性，阻燃性达到 UL 94 V-0 级。以卤素阻燃剂制得的阻燃 ABS，性能较纯 ABS 下降较小，使用面广。以 PVC 与 ABS 共混制得的阻燃 ABS，不仅能使 ABS 塑料具有相当好的阻燃性，还能使其他性能受损程度大大减小。PVC 在高温下易产生热分解而形成碳化层也能起阻燃的作用。若能在共混时适量添加一些补强剂，则更能在较佳的阻燃性下保持良好的综合性能，阻燃效果即可达 UL94 V-0 级。含 PVC 50%～60%时，抗冲强度有所提高，但热变形温度却下降到 70℃。

阻燃 ABS 有白色的标准品级和透明品级等。阻燃 ABS 的一般性能如表 2.2-130 所示。

表 2.2-130　阻燃 ABS 的一般性能

性能	标准品级	透明品级	性能	标准品级	透明品级
密度/g·cm⁻³	1.2	1.21	热变形温度（1.82 MPa）/℃	70	68
拉伸强度/MPa	15	50	介电常数（60 Hz）	3.1	
伸长率/%	40	50	吸水性/%	0.23	0.2
弯曲弹性模量/MPa	2.2		透光率/%	不透明	85
缺口冲击强度/J·m⁻¹	140	50	阻燃性 UL94	V-0	V-1
洛氏硬度 R	106	112			

阻燃剂的阻燃机理一般为：阻燃剂分解而产生不燃气体或高沸点液体，包围在燃烧的塑料制品表面，隔绝氧气以达到阻燃熄火，如常见的有机氮类阻燃剂，分解后生成 N_2 及大量水蒸气以及硫酸铵、氨基磺酸胺等铵盐类；阻燃剂分解吸收大量热量，降低塑料制品的表面温度，水合金属氧化物，如 $Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$，按此机理阻燃；阻燃剂捕捉自由基，终止燃烧氧化反应，有机卤化物按此机理阻燃。依据阻燃机理，改善 ABS 树脂阻燃性的方法主要有：添加有机阻燃剂（如卤素化合物、磷类阻燃剂等）；添加无机阻燃剂［如三水合氢氧化铝（ATH）、$Mn(OH)_2$、MoO_3 等；与难燃聚合物共混（如 PVC、CPE 等）；改变ABS 共混物的组分（如加入反丁烯二酸酯或三溴苯乙烯作为第四单体与苯乙烯、丁二烯、丙烯腈进行共聚合，得到四组分的阻燃共混物）。

有研究者以十溴联苯醚（DBDPO）与 Sb_2O_3 为阻燃剂，制得ABS/DBDPO/Sb_2O_3体系，当加入 5 份DBDPO/Sb_2O_3时，其阻燃性很好，且力学性能基本不变。青岛化工学院以十溴二苯醚（DBDPO）与 Sb_2O_3 为主、辅阻燃剂（质量比为3:1），氯化聚乙烯（CPE）为载体，制得阻燃母粒，加入到ABS中制得阻燃 ABS，其阻燃性能可达到 UL 94 V-0 级。用 $Mg(OH)_2$，硅酸铝、滑石粉和 $(NH4)_2SO_4$ 等与有机溴系阻燃剂复合填充 ABS，制得阻燃、消烟 ABS。该材料具有良好的阻燃性和消烟功能；将 ABS、包覆红磷、多磷酸铵在常压下与氢氧化铝共混，制得阻燃 ABS。当包覆红磷用量约为 9%，氢氧化铝用量约为 20%时，其性能优良，氧指数为 23.5；拉伸强度为 65.02 MPa，抗冲强度为 5.04 kJ/m²，伸长率为 6.67%。

采用合金化的方法制备阻燃 ABS 也受到工业届和研究者的关注。GE 塑料公司推出两种无卤阻燃 PC/ABS。FR Cycoloy C 6600 树脂耐热性、流动性、阻燃性和抗冲强度高，符合生态标准的要求。FR Cycoloy CU 6800 提供高流动性，可生产更薄壁的符合生态标准的产品，且强度不受损失，生产周期缩短。公司新的组合嵌段工艺技术带来更多的Cycoloy 树脂，且改进了流动性与强度的均衡。有研究者以十溴二苯醚和 Sb_2O_3 为阻燃剂、CPE 为增韧剂、制得阻燃 ABS/PVC 合金。其抗拉强度 42.95 MPa，抗冲强度 6.91 kJ/m²，抗弯强度为 69.89 MPa，阻燃性达 UL94 V-0、优于国外同类产品。大连轻工业学院将 PVC、Sb_2O_3、CPE 等与 ABS 共混、制得阻燃 ABS/PVC 合金；当 ABS/PVC 为 70/30～30/70 时，其阻燃性达 FV-0：当 ABS/PVC = 70/30 时，抗冲强度为 17.3 kJ/m²。

将 ABS 与 PVC、抗氧剂、阻燃剂等共混制得 ABS/PVC 共混物，当 PVC 含量为 40%时，ABS/PVC 的抗冲强度比 ABS 提高了 30 J/m，其阻燃性达到 UL94 V-0 级。采用 ABS、高聚合度的聚氯乙烯（PVC）为基体，丙烯酸酯类共聚物 ACR 为增容剂，并配以丁腈橡胶（NBR）等制备了 ABS/PVC 合金。其抗冲强度为 12.2 kJ/m²，拉伸强度为 40 MPa，断裂伸长率为 21%。在 ABS 中加入 PVC、CPE 和（甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯）共聚物（MBS）制得 ABS/PVC 共混物。其拉

伸强度比无MBS的共混物提高了2 MPa，断裂伸长率提高了5%，熔体流动速率（MFR）提高了1倍。用氯化聚乙烯（CPE）和NBR与ABS、PVC共混、制得ABS/PVC合金。当NBR含量为14%时，该合金的性能最佳、抗冲强度由8 kJ/m^{2}提高到18 kJ/m^2。在ABS/PVC/氯化聚乙烯（CPE）（70/30/10）体系中添加超细活性$CaCO_3$制得$CaCO_3$改性ABS/PVC/CPE体系，当$CaCO_3$含量为10%～15%时，其综合力学性能最好，且吸水率降低。

阻燃ABS成形加工方法与纯ABS相似。但卤素阻燃剂通常在200～260℃分解，引起制品变色，产生含卤素的碳比物，腐蚀加工机械和模具，所以加工温度应控制在较阻燃剂热分解温度低10～20℃，在高温下停留时间不宜太长。为了保证制品外观和内在质量，原料在使用前应在电热鼓风烘箱中于80℃烘干4 h以上。其加工工艺参数为：注塑成形的注塑温度195～260℃，压力54.9～166.7 MPa，模压成形温度175～260℃，压力54.9～166.7 MPa。

阻燃ABS主要用于收录机、电视机等家用电器壳罩、蓄电池壳、电子计算机终端设备元器件。也可用于雷达罩、磁带盒、空调器配电盘、洗涤机翼叶片、吹风罩、复印机外壳等要求阻燃并具有良好机械强度的制品。

其生产单位主要有兰州化学工业公司合成橡胶厂、晨光化工研究院等。

5.4.6 耐候级ABS

ABS树脂的一个重要缺陷是耐候性差。ABS树脂的丁二烯橡胶组分中有残留的不饱和双键，在光、氧等作用下容易老化。ABS树脂耐候性差的主要表现是随使用（特别是在室外）时间延长，抗冲强度明显下降，光泽变差，颜色变化，这种现象主要是成分中的聚丁二烯橡胶被氧化而引起的。众所周知，丁二烯聚合时，两个双键打开使分子增长的同时，中间的C—C单键形成双键，因此聚合物分子中含有双键时，其α位置的C—H键的键能比一般的C—H键的键能低得多，在较低能量作用下就易氧化。

为了弥补这一不足，以前一般采用涂装和镀装等二次加工。为了降低成本、避免二次加工，各国进行了使其本身具有耐候性的开发工作，并已取得实用。添加剂炭黑对ABS树脂耐候性的改善是有效的，炭黑主要起阻隔紫外线的作用，其缺点是使产品颜色单调而使用受到限制，添加光稳定剂也是改善塑料耐候性的常用方法、但一般的紫外线吸收剂对ABS的作用不明显，受阻胺系光稳定剂（HALS）用于ABS效果较好，耐候性比未加HALS的ABS大约提高两倍。HALS的光稳定机理有各种说法，现在较倾向于捕捉游离基的机理。炭黑和光稳定剂并用效果更好。

ABS树脂耐候性差是组分中丁二烯使聚合物分子中含有双键引起的，因此自然会想到，用饱和橡胶代替聚丁二烯橡胶，才能根本改善ABS树脂的耐候性，这方面各国有许多开发工作。近年来，采用不饱和双键的丙烯酸类橡胶，氯化聚乙烯（CPE）、乙烯-丙烯-二烯-烃橡胶（EPDM）等来替代二烯橡胶而分别制得耐候性优良的工程塑料AAS树脂、ACS树脂和AES树脂。

AAS树脂是以丙烯酸橡胶为接枝骨架，将丙烯腈苯乙烯接枝共聚制备的，生产工艺与ABS树脂基本相同，有本体法、悬浮法和乳酸法几种。我国采用乳浓聚合法，首先制备丙烯酸酯乳液（通常是丙烯酸丁酯或丙烯酸乙酯），再加入苯乙烯和丙烯腈在其骨架上进行接枝共聚。

AAS树脂是一种不透明的黄色非晶型共聚物。共聚物中橡胶含量（质量分数）约30%时，其一般性能与ABS相近。而耐候性、耐紫外光辐照性能比ABS约提高10倍，在室外放置一年，其抗冲强度和伸长率几乎没有明显下降，颜色变化也极小。AAS的热稳定性、耐热性也较好，可以在-20～70℃环境中长期使用。耐环境应力开裂性好，低负荷下蠕变性小。AAS的化学稳定性与ABS相似，能耐饱和烃、低芳烃汽油和润滑油、植物油、动物油、水、盐的水溶液、稀酸和稀碱，但易受浓无机酸、芳烃、氯代烃、酯、醚、酮和某些醇类的侵蚀。与其他聚合物有很好的相容性。

此外，由于AAS分子结构的特殊性，有良好的抗静电性，积累的静电荷能很快释放制品表面不易集附灰尘，即使在潮湿的环境中长期使用仍能有好的抗静电能力。AAS树脂的一般性能见表2.2-131。

表2.2-131 AAS树脂的一般性能

性能	挤出成形级		注射成形级		Luran S	
	Vitax V6000	Vitax V6001	Vitax V6100	Vitax V6101	757R KR3039	776S KR3040
密度/g·cm^{-3}	1.07	1.07	1.08	1.09	1.07	1.07
拉伸强度/MPa	35	3.5	40	35	52	44
断裂伸长率/%	25	35	35	45	15	20
弯曲强度/MPa	50	50	50	45	85	65
缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	10	20	10	25	7	14
热变形温度(1.86 MPa)/℃	95	90	95	90	108	102
相对介电强度/kV·mm^{-1}	85	80	83	80	88	82
体积电阻率/Ω·cm	2×10^{16}	2×10^{16}	1.5×10^{16}	1.5×10^{16}	10^{14}	10^{14}
介电常数 60 Hz	20	20	18	18	>22	>22
1 MHz	3.5	3.5	4.2	4.2	3.4	3.4
介电损耗（60 Hz）	0.005	0.005	0.005	0.005		
耐电弧性/s	92	92	98	98		

AAS树脂的成形加工性能好且优于ABS，可用一般的热塑性塑料加工方法成形加工，如型材及片材的挤出和共挤出、注射、结构泡沫模压、吹塑及热成形等二次加工。AAS制件可用α-丁酮、二氯乙烯或环己烷进行熔剂粘接，其表面不必经预处理即可印刷和电镀。也可用热旋转焊接和超声波焊接等。AAS树脂成形前，应在80～85℃的温度下干燥3～4 h，注射模具温度控制在50～85℃为宜。

由于AAS具有良好的耐候性和耐老化性能，表2.2-132为AAS与ABS、ACS室外老化性能的比较。AAS除用在室外作结构材料外，还适宜作室内强光灯及荧光灯照射下的一些器材和部件，如电器仪表壳、灯罩、安全幅、计算机壳、道路标牌以及用热成形方法制作家具、电视机外壳等。除此之外，在纺织、轻工、劳保防护和橡胶、塑料改性方面的应用也日益广泛。国产MAS-711早已用于制笔、汽车点火器油箱、油杯、尾灯等处。

表2.2-132 AAS与ABS、ACS室外老化性能的比较

树脂	落锤冲击强度/$kJ\cdot m^{-1}$						
	起始	1月	2月	3月	4月	5月	6月
高抗冲AAS	8.00	6.05	3.40	1.70	1.15	1.00	1.00
高抗冲ABS	10.00	0.50	0.15	0			
阻燃高抗冲ACS	10.00	8.00	6.30	5.05	5.00	4.90	4.90

国内外部分生产厂有上海珊瑚化工厂、日本合成橡胶公司、美国孟山都公司等。表2.2-133为AAS的性能指标。

表2.2-133 上海珊瑚化工厂AAS性能

项目	性能
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.05～1.07
拉伸强度/MPa	≥35
伸长率/%	≥50
弯曲强度/MPa	≥65
压缩强度/MPa	≥55
无缺口冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	100
布氏硬度	≥68.5
马丁耐热/℃	≥65

ACS由丙烯腈、苯乙烯和CPE卫橡胶三种组分构成，制备方法有机械共混法和接枝共混法。工业上主要采用悬浮法将丙烯腈和苯乙烯接枝到氯化聚乙烯主链上共聚而得。

ACS的物理力学性能与丙烯腈、氯化聚乙烯、苯乙烯三种组分的比例、接枝率、相对分子质量大小及其分布等有关。当共聚物含氯量较少时为通用级ACS，含氯量大时为阻燃级ACS。商品生产中按接枝率和组分比例的不同，又可分为高冲击、中冲击、高刚性三个品牌。抗冲强度通常随氯化聚乙烯的含量和丙烯脂-苯乙烯共聚物的相对分子质量增大而提高；拉伸强度则随氯化聚乙烯含量增大而降低、随丙烯腈-苯乙烯共聚物的相对分子质量增大而提高；耐化学药品性能和热变形温度随丙烯腈含量增大而提高，加工流动性能变差。ACS成形收缩率小，制品尺寸稳定性好，不易吸尘、能溶于甲苯、二氯乙烯、丁酮、醛酸乙烯等有机溶剂。ACS的阻燃性（UL94，V-0级）、自熄性、耐侯性优于AES和AAS。ACS的一般性能见表2.2-134。

表2.2-134 ACS树脂的一般性能

性能	试验方法 ASTM－D	通用级GW（高冲级）	难燃级NF（高冲级）
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1 505	1.07	1.16
成形收缩率/%		0.4	0.4
拉伸强度/MPa	638	31.36	39.2
拉伸弹性模量/GPa	638		2.06
断裂伸长率/%	638	40	50
弯曲强度/MPa	490		49
悬臂梁冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	256	490	117.6
洛氏硬度R	785		104
热变形温度（1.86 MPa）/℃	648	86	78
介电强度/$mV\cdot m^{-1}$	149	26	25.4
体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	257	2×10^{15}	7.3×10^{16}
相对介电常数（1 MHz）	150	3.2	3.05
氧化指数（OI）	2 863		28.5
燃烧性UL-94	1/16"试样	HB	V-0

ACS与ABS相似，也可用注射、挤出、压延、涂覆、热成形、焊接、电镀、印刷等方法成形加工。因ACS树脂中含有氯原子，故成形温度比ABS稍低，注射成形温度不宜超过220℃，一般控制在190～210℃为佳。温度过高会引起树脂变色，并有可能使产品性能变劣。加入适当的助剂（如三盐基性硫酸铅或三盐基性亚磷酸铅、硬脂酸等）先塑化造粒能获得较好的效果。难燃级ACS含氯量更高，成形温度更应控制低些，尤其应注意避免在高温下滞留时间过长。通常注射压力为3.5～4.5 MPa，模具温度50～60℃。通用级ACS主要用于制作冷气设备、洗涤机、电话机配件、可耐直射日光的电气制件、车辆配件、耐静电污染器材、建筑材料、农机部件、家具与化妆品包装等。难燃级ACS宜作收录机、仪器仪表部件、家电用品、洗涤机、清扫机、车辆内外配件、照明器具、广告牌、玩具等。

AES树脂亦称EP－SAN、EPAS或OSA，是以EPDM为接枝骨架，接枝上丙烯腈、苯乙烯的接枝共聚物，由于EPDM分子中双键极少，同时又不溶于丙烯脂，故不能采用乳液法、也不能用本体－悬浮法聚合，只能用溶液法进行接枝共聚。

与ABS相比，AES的橡胶主链上没有（或很少有）双键存在，因而耐老化性、耐候性较好，比ABS要高出4～8倍；热稳定性也好，吸水率低，抗冲强度高，其他性能与ABS相似。AES的一般性能见表2.2-135。

表2.2-135 AES树脂的一般性能

性能		挤出级	模压级
密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.034	1.042
MFR/g·$(10\ min)^{-1}$		0.2	1.8
吸水率/%		0.2	0.19
成形收缩率/%		0.4～0.6	0.4～0.6
拉伸强度/MPa		39.2	43.41
弯曲强度/MPa		67.62	77.81
冲击韧度/kJ/m^{-2}	23℃	49	33.32

续表 2.2-135

性能	挤出级	模压级
-40℃	8.43	8.84
洛氏硬度 R	100	105
热变形温度（1.86 MPa）/℃	89	86
体积电阻率/Ω·cm	1×10^{16}	9.6×10^{16}
相对介电常数（1 MHz）	2.79	
介电损耗（1 MHz）	0.006	
燃烧性 UL-94	HB	HB

AES 可按一般热塑性塑料加工方法成形加工。由于热稳定性好、吸水率低，即使在某些条件较刻的情况下成形，也比 AES 树脂不易泛黄变色。注射成形时熔体温度约 220℃，模具温度控制在 50℃左右。

由于 AES 有优良的耐候性，可部分代替 ABS。它比 ABS 更适于制作户外用制品，如汽车外部配件、渔业或农用周转箱、手提皮箱、各种容器、广告牌、户外装切件、建筑窗框、门框、日用品和仪器仪表的外壳等。

国外部分生产厂有：美国共聚物橡胶化学公司，EPSAN，日本三井东压化学公司，Taflite 925、430、950。

5.4.7　透明 ABS

透明 ABS 通常是指在共聚物体系中引入甲基丙烯酸甲酯组分，使共聚物中树脂相的折射率降低而与橡胶相的折射率相近，从而改善 ABS 的透明度。其代表产品有 MBS、X-ABS 等。甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物，有优良的透明性，透光率在 72%～85%。透明 ABS 与通用级 ABS 相似，有良好的耐冲击性、强韧性。

MBS 树脂的合成可用乳液聚合法，也可用本体－悬浮法。其聚合工艺与 ABS 大致相同，通常是首先合成聚丁二烯橡胶（PB）或丁苯橡胶（SBR），再将苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯（MMA）接枝到丁苯胶乳或聚丁二烯上。在乳液接枝共聚中，橡胶粒径的大小时对共聚物透明度和抗冲强度影响很大，要求橡胶颗粒要小，以减少因收缩而形成表面较大的凹凸不平，引起光的散射降低透明度，但胶粒过小又会降低抗冲强度。

MBS 粒料一般呈浅稻草黄色，可通过着色剂制得透明、半透明乃至不透明产品。具有类似 ABS 的物理力学性能，密度为 1.09～1.11 g/cm³，与 ABS 相比透明度有很大提高，厚度为 3.2 mm 的制品透光率可达 85%～90%，雾度 6%。抗冲强度和耐热性也较好，能在 85～90℃下保持足够的刚性，还有很好的耐寒性，在－40℃下仍有较好的韧性。此外，耐紫外光的性能也优于 ABS。MBS 对无机酸、碱、油脂等化学药品稳定，但不耐酮类、芳烃、脂肪烃和氯代烃等有机溶剂。MBS 的一般性能见表 2.2-136。

表 2.2-136　MBS 树脂一般性能

性能		数值
透光率（3.2 mm 厚）/%		85
浊度（3.2 mm 厚）/%		12
折射率		1.538
拉伸强度/MPa		38.42
冲击韧度/kJ·m⁻²	23℃	28.03
	-40℃	3.14
无缺口冲击韧度/kJ·m⁻²		196
热变形温度/℃		84
洛氏硬度 R		100
燃烧性/mm·min⁻¹		30
密度/g·cm⁻³		1.07
体积电阻率/Ω·cm		2.7×10^{11}
介电强度/mV·m⁻¹		20.2

MBS 树脂流动性好，吸水率也低，能用注射、模压、挤出、吹塑和热成形等方法成形加工，也可进行印刷、焊接等机械加工，可以制成片、膜、板、管等各种型材、制品。

注射成形温度 210～240℃，为获得最佳表面光泽性和良好的透明度，模具应加热，模温控制在 70～80℃，同时模具表面应尽可能抛光为好。挤出成形的熔体温度 140～180℃，口模温度 200～220℃。

MBS 因其透光率、耐紫外线性能方面优于 ABS，能在透明、耐光的应用领域内发挥重要作用。MBS 主要用来制造透明管材，电器设备（如无线电、电视机、收录机外壳、旋钮等）、包装材料、汽车零部件、仪器仪表的透明框罩和防尘罩、文具、家具、装饰品、冷库内用部件、蓄电池、矿灯罩等。此外，MBS 的另一重要用途是：与 PVC 树脂的相容性很好，可以作为透明 PVC 塑料良好的加工助剂和冲击改性剂。经 MBS 改性的 PVC 塑料抗冲强度能提高 5～15 倍，同时还能改善 PVC 的耐老化、耐寒性和加工流动性。经改性的 PVC 塑料常用来制造透明管材、片材、透明瓶、软质制品、安全帽和仪表外壳等。表 2.2-137 为日本吴羽公司 PVC/MBS 共混物的性能。

表 2.2-137　日本吴羽公司 PVC/MBS 共混物的性能

性能	测试方法 ASTM－D	PVC100%	PVC/MBS（90:10）（Kurcha BTA）				
			2K	3S	3N	3	X2
密度/g·cm⁻³	792	14.0	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
Izod 冲击强度/J·cm⁻¹	256	0.29	0.69	3.43	7.64	8.62	10.5
拉伸强度/MPa	JIS K－6745	47.0	43.6	43.1	43.1	43.1	43.1
伸长率/%	JIS K－6745	220	250	235	245	256	245
维卡软化点/℃	1 525	84.5	84.5	84.4	84.3	84.2	84.3
脆化温度/℃	746	－10	－29	－39	－40	－40	－42
洛氏硬度 R	785	117	111	110	111	111	111
透明性/%	1 003		88	83	75	79	81
浊度/%	1 003		3	4	11	7.5	6

配方：PVC/MBS = 100/10份（PVC聚合度为800），低分子量PE蜡0.1份、马来酸二丁基锡3份，硬脂酸甘油酯1份。

X-ABS树脂由两种共聚物共混而成。一种是甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈经乳液聚合而成的硬质三元共聚物；另一种是由聚丁二烯和甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈进行乳液接枝制得的橡胶状共聚物。两种共聚物按一定比例再经挤出共混（共混时可加入增塑剂、颜料、填料等助剂），从而制得多元聚合物共混物（X-ABS），其丁二烯含量（质量分数）5%～30%。

X-ABS是一种耐冲击、强韧性的透明树脂，透光率达85%。X-ABS树脂除低温冲击性能较突出外，还有较高的抗弯强度和表面温度，制品具有较大的扭转刚性。力学性能超过MBS，其他性能与ABS相近。X-ABS的一般性能见表2.2-138。

表2.2-138 X-ABS树脂一般性能

性能		数值
密度/g·cm^{-3}		1.09
抗击韧强度/kJ·m^{-2}	20℃	9.8～11.76
	0℃	6.86～9.8
	-20℃	4.9～6.86
	-40℃	2.94～4.9
拉伸强度/MPa		41.16～43.12
维卡软化点/℃		85～90
相对介电常数（50 Hz）		3.2
介电损耗（50 Hz）		0.021
透光率/%		85
浊度/%		
吸水率（24 h）/%		0.2～0.3
成形收缩率/%		0.6

X-ABS的成形加工性能与MBS基本相同，可参照MBS成形工艺条件试用。X-ABS主要用来制作透明板、透明箱、电视机前屏板、顶盖和一些透明壳体、容器；制造汽车部件、家用设备、装饰品、工业用包装、冰箱内食品盘、玩具、透明电动工具。X-ABS制品可以进行电镀，真空金属喷镀，因而可代替某些金属制件的应用。

5.4.8 共混改性ABS

尽管ABS具有良好的综合性能，但在阻燃性、耐热性、耐候变色性、光泽性以及导电性等诸方面的缺陷限制了其应用；又由于价格相对较高，许多厂家都采用其他通用塑料来替代，进一步缩小了其应用领域。为此，国外已经将ABS树脂与其他高聚物进行共混制备出具有新的性能、价格合理的ABS合金。如具有较高耐热变形性能的Pulse PC/ABS合金、具有超高抗冲强度的Trias 1000ABS/尼龙合金、具有超耐候性和耐冲击性能的PC/ABS合金、Bayblend MN系列ABS/PC合金、具有较高热变形温度的ABS/PA合金、用于汽车工业的ABS/PBT合金、具有良好耐热性和耐冲击性能的ABS/聚砜合金、阻燃性的ABS/PVC合金、具有良好润滑性的ABS/硅油合金、具有良好的耐热性和耐冲击性能的用于制造比较高级轿车配件（如捷达轿车门立柱）的ABS/硅油合金等。

聚合物合金是两种或两种以上的多组分体系，制造技术主要有物理方法和化学方法。物理方法包括熔融共混法、溶液共混法和乳液共混法等，化学方法包括接枝共聚方法、嵌段共聚方法、互穿聚合物网络方法、动态硫化法以及反应性聚合物加工技术等，其中聚合物熔融共混法是制备聚合物合金最经济和最方便的方法，为人们所常用。

制造聚合物合金的关键在于聚合物之间的相容性如何，从热力学上看，多数聚合物之间是热力学不相容的，各组分达不到分子水平上的混合，组分独自成相，形成不均一的相分离结构。因而采用简单机械共混制备的合金达不到预期的性能。为此，在研制开发ABS合金时，必须抑制共混组分相分离，改善相容性，所以ABS与其他聚合物共混增容技术便成为合金开发研制过程中技术关键。ABS与不同聚合物的增容剂是不同的，为此增容剂的选择是开发ABS合金关键所在。通常在制备ABS与其他聚合物共混合金时，最有效的增容剂是两种聚合物的嵌段共聚物或接枝共聚物。因此，在制备ABS与其他聚合物共混合金之前，首先采用化学嵌段共聚或化学接枝共聚的方法，制备出相应的两种聚合物的增容剂，然后才开始制备共混合金。

在制备ABS与其他聚合物共混合金时有两种共混方式，即一阶共混法和二阶共混法。一阶共混法又称为直接共混法，就是将ABS等组分进行粗混合以后，再加入挤出机中进行共混挤出，挤出物经切粒后制成ABS合金粒料；而二阶共混法又称为母粒稀释共混法，它是首先制成共混物母粒料，将母粒料中按所需配比添加到ABS中粗混后，经挤出混合切粒便可制得ABS合金。

常用的与ABS共混的材料主要包括PVC、PC、TPE、亲水性聚合物、硅油以及其他聚合物。

PVC/ABS合金在车辆制造中的用途极为广泛，主要目的是制造出优良抗冲强度的新型结构合金以及提高透明度。ABS/PVC合金具有优良的抗冲性能、阻燃性和韧性，PVC的贡献是抗紫外线性和难燃性，ABS的贡献是优良的抗冲性和易加工性。ABS/PVC共混体系流动性较ABS差，且PVC热稳定性不好，加工过程受热、受剪切力易发生降解，故在共混体系中应加入适量的润滑剂和稳定剂。采用金属皂与铅盐混合稳定体系，Ba、Cd皂盐配比为3∶1左右，热稳定效果色较佳，PVC可使ABS的氧指数提高到28.5，但若对阻燃性能要求较高时，还需要添加阻燃剂。ABS/PVC合金在电子电器部件、仪器仪表和商业机器外罩领域有广泛的应用。

PC与ABS树脂的溶解度参数之差为0.84 (J/cm^3)$^{1/2}$，PC与PB的溶解度参数之差约为7.45 (J/cm^3)$^{1/2}$。可以推测，PC与SAN树脂的相容性比较好，而与橡胶的相容性比较差。因此，ABS/PC共混体大体上包括两相，相容的PC/SAN相和橡胶相。两者之间黏合力较强，共混体系具有较好的相容性，通过性能测试发现，ABS收缩率为0.5%，而PC收缩率为0.7%，两者接近，因此共混物加工过程中不会因热胀冷缩而引起内应力，所以共混物能有效吸取ABS与PC的优点。PC/ABS合金具有高耐热性、低温抗冲性和易加工性。ABS改进了PC的加工性，而PC为合金增加了韧性和耐热性。汽车用途约占PC/ABS合金消费量的55%，32%用于计算机，13%用于器具和娱乐用品等市场。在汽车市场中，PC/ABS合金取代部分PPO/PPE合金、PC及ABS。阻燃PC/ABS在生产商业机器外壳方面取得了很大成功。PC/ABS也被广泛用于草坪或花园设备、动力设施和娱乐车辆。近两年ABS/PC合金增长较快的领域是计算机和远距离通讯设备，ABS/PC可以进行薄壁化设计且具有出色的可加工性和强度性能是促进ABS/PC在这些领域增长的原因。ABS/PC合金在一些用途如网络电话、笔记本计算机中的年需求增长率高达

15%~20%。另一方面，在一些对材料性能要求不很高的用途如计算机主机和键盘外壳中ABS/PC的市场份额被价格较低的树脂如PS替代。

与ABS相比，ABS/PC合金的加工流动性下降，PC含量越高，流动性越差，因此在混炼和加工过程中常加入环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物，烯烃/丙烯酰胺共聚物、甲基丙烯酸甲脂/苯乙烯共聚物等加工改性剂。此外，还有共聚物中加入丁苯橡胶以提高共聚物的低温冲击性；加入苯乙烯马来酸酐共聚物以提高抗冲强度及热变形温度；加入α-甲基苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸乙脂三元共聚物以提高热稳定性；加入聚苯乙烯或改性聚乙烯可以改进耐沸水性、加工流动性和降低成本。

ABS/PC共混物的发展方向是提高加工流动性，实现吹塑成形加工，改善制品刚性和开发低光泽品种等。表2.2-139为PC/ABS合金的性能，表2.2-140和表2.2-141为PC/ABS合金与几种ABS以及其他合金性能的比较。

表2.2-139 PC/ABS合金的性能

生产厂家	博格-瓦尔纳	莫贝	孟山都	宇部赛柯	钟渊
牌号	Proloy HC-3	Bayblend FR-1439	Triax 2776	800	XMPC 520
密度/g·cm^{-3}	1.12	1.12		1.12	1.08
拉伸强度/MPa	44.8	44.8	53.1	56.9	52.0
弯曲模量/MPa	2 275	2 599	2 344	2 650	2 350
Izod缺口冲击强度/J·cm^{-1}	5.6	4.3	10.7	5.4	2.4
洛氏硬度 R				118	113
热变形温度/℃	93	90	115	118	112
维卡软化点/℃		90			125
阻燃性 UL94		V-0			

表2.2-140 PC/ABS合金与几种ABS性能的比较

性能	PC/ABS合金 Cycoloy 800	高冲注塑ABS Cycoloc T	高冲挤出ABS Cycoloc G	超耐燃ABS Cycolocx-17
密度/g·cm^{-3}	1.14	1.04	1.03	1.05
拉伸强度/MPa	56.55	41.38	29.65	48.96
挠曲强度/MPa	97.24	66.21	42.76	77.93
缺口冲击强度/J·cm^{-1}	550	320	427	123
洛氏硬度 R	118	102	81	111
热变形温度(1.82 MPa)/℃				
未退火	119	97	102	112
已退火	124	104	107	120

表2.2-141 PC/ABS合金与其他合金性能的比较

性能	PC/ABS 刚性	PVC/ABS 刚性	PVC/ABS 柔性	PU/ABS 刚性
密度/g·cm^{-3}	1.14	1.21	1.13	1.04
Izod缺口冲击强度/J·cm^{-1}	550	668	801	427
拉伸强度/MPa	56.55	37.59	20.69	30.69
拉伸弹性模量/MPa	2 552	2 207	690	1 517
洛氏硬度 R	118	102	50	82
热变形温度/℃	119	64	74	83

硅油具有良好的耐热性、耐候性、脱模性和阻燃性等特性，这些特性正是ABS所欠缺的，通过物理共混或化学方法将硅油引入ABS之中，可以改变ABS的分子链结构及其分布，或改变其聚集状态，获得新的性能，如可以大大提高ABS的耐热性、耐候性和阻燃性等性能。欧洲专利报道，将ABS树脂与硅油共混制成的ABS/硅油合金，其MFR为12.5 g/10 min，热变形温度110℃，阻燃可达UL-94 V-0级而且在250℃加热1 h制品无颜色变化，该合金具有良好的耐热性、抗冲击性、阻燃性、良好的耐候性能、较好的力学性能、再加工性能以及减少噪声扩散等特性。日本专利报道，将ABS树脂中掺入硅油可以提高制品的润滑性，有利于注塑成形制品脱模，保持制品光洁性，用于制作电子、电器壳体等。当然，由于ABS树脂与硅油相容性很差，通过简单机械共混的方法不可能获得性能优异的ABS/硅油合金，必须首先找到适宜的增容剂，而此两者的增容剂最好是ABS/硅油的嵌段共聚物或接枝共聚物，然后利用这种增容剂通过某些物理或化学方法来制得ABS/硅油的合金，也可以通过采取化学改性、交联改性和共混改性并用的方法将硅油引入ABS之中，即可制得ABS/硅油共混合金。这样制得的ABS/硅油合金既可以利用硅油的各种优异性能，如良好的耐热性、脱模性等，克服硅油价格偏高的缺陷，同时又发挥了ABS良好的综合性能、成本较低的特点，亦使ABS/硅油合金的协同作用得以充分发挥。

TPU是多嵌段共聚物，硬段由二异氰酸酯与扩链剂反应生成，可提供有效的交联功能，软段由二异氰酸酯与聚乙二醇反应生成，提供可拉伸性和低温韧性。因此，TPU具有硫化橡胶的理想性质。ABS与TPU的相容性非常好，共混物具有双连续相，TPU含量对其性能有很大影响。TPU的含量在20%~50%时综合性能优良，兼具ABS的刚性、加工性和TPU的耐磨性、低温性、韧性、耐冲击性和耐化学药品性，尤其对抗冲强度和耐磨性有明显改进。其价格可以与价格较为昂贵的聚酯弹性体竞争。

PA/ABS合金综合了ABS的韧性、刚性和PA（聚酰胺）的耐热、耐化学性，在冷、热条件下均可保持高抗冲强度的特点，广泛用于汽车制造和电子技术领域。PA/ABS合金在低温和高温下都具有高抗冲性、低湿敏感性和耐热性。

PBT（聚对苯二甲酸丁二醇酯）是近年来发展较快的工程塑料，其低温结晶速度快，加工性好，但物理性能，特别是抗冲击性能较差。它与ABS共混，利用其中橡胶组分，可使材料抗冲击性大幅度提高。ABS/PBT合金供混物具有优异加工性、抗冲性、耐热性和耐化学品性，可用于草地和花园设备、小型仪器仪表等。

聚烯烃（PO）/ABS 合金不仅提供了一种新型 ABS 合金，而且又可解决 PO 与 PS 两种废旧塑料的回收再生问题，具有特殊意义。制造 PO/ABS 合金的关键在于相容剂的选择。SMA（苯乙烯与马来酸酐共聚物）/ABS 合金的耐热性（HDT 为110～115℃）远高于 ABS，抗冲强度与 PO 相当，是有前途的合金之一。为提高 ABS 抗冲强度，还开发了 PO/聚酯/ABS 合金，古马隆-茚树脂/烷基丙烯酸酯/ABS 合金，CPE/ABS 合金。PVC/ 聚甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(PMBS) / 丙烯酸酯合金不仅抗冲强度高，而且透明性好。聚氨酯（PU）/ABS 合金则可以改善成形收缩性，提高刚性和降低成本。另外，聚苯醚（PPE）/ABS，EVA（乙烯-醋酸乙烯共聚物）/PP（聚丙烯）/ABS 等也有一定实用价值，其中一些已工业化。PET（聚对苯二甲酸乙二醇脂）/ABS 合金近几年已作为商品上市。由改性 NBR 与 ABS 组成的合金抗抗冲强度很高。

ABS 与 PMMA 的相容性好，如适当调节 ABS 的丙烯腈含量，相容性更优。共混物表面硬度大（是 ABS 的 2 倍）、刚性高、外观好、加工性能优良、耐划痕性和抗冲性能理想，适宜调整 ABS 的橡胶粒径，还可以得到透明材料。由于该共混物的生产成本低于 PMMA，可替代 PC、PMMA，用于办公自动化设备和汽车用品，但其耐热性有待提高。

5.4.9 ABS 泡沫塑料

ABS 泡沫塑料是以 ABS 树脂为原料，添加发泡剂和其他助剂模塑而成。ABS 泡泡沫塑料与聚苯乙烯泡沫塑料相比，韧性和抗拉强度均好，且比聚乙烯和聚氯乙烯泡沫塑料的刚性、硬度、抗蠕变、抗弯强度等性能都好，属结构用材料之一。20 世纪 60 年代美国的Uniroyal公司采用热成形方法生产出芯材发泡、两表层不发泡的夹层板材制品。日本 20 世纪 70 年代也采用挤出和注射成形生产出 ABS 泡沫塑料制品。此后ABS 结构泡沫塑料得到大量的应用。

ABS泡沫塑料具有许多优良的性能，有较高的抗拉强度，韧性，刚性，硬度，抗蠕变性，抗弯强度等。PE 泡沫塑料的强度只及 ABS 泡沫塑料的一半。国外早已用 ABS 泡沫塑料制造电视机壳和各种音响器材外壳，20 世纪 70 年代中期，ABS 结构泡沫塑料得到了大量的应用。如特殊形状的集装箱、各种壳体、各种绝缘设备、凳椅等，在这些场合，ABS 结构泡沫塑料可用于代替木材与金属。

ABS 品种很多，选择发泡用材料时都应选择流动性好、发泡倍率大、泡沫稳定性高的原料，这是一般原则。掺混法生产的 ABS 为最好，而且还应在其端基接上丁二烯，这样更有利于发泡。

ABS 发泡中使用的化学发泡剂要求发泡时气体量大、无危险、无臭味、分解物不污染发泡体的发泡剂。发泡剂的分解温度略高于树脂熔点。丁二烯含量高的 ABS 要求发泡剂的温度更高一些。由于掺混法 ABS 流动性好，可以使用分解温度较低的发泡剂，常用发泡剂有偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸钡、4，4'-氧代双苯磺酰肼、对甲苯磺酰氨基脲、苯磺酰氨基脲和三肼基三嗪等。ABS 发泡成形用的主要物理发泡剂为 N_2。

ABS 泡沫塑料成形可以采用注塑法、挤出法、浇铸法和滚塑成形法。用注塑法成形的 ABS 泡沫塑料制品密度约为 0.6～1 g/cm^3，用浇铸或滚塑成形制取的发泡制品，密度为 0.4～0.8 g/cm^3，可以成形大制品。

ABS 泡沫塑料有浇铸法、注射成形和挤出成形等方法生产，其基本配方如表 2.2-142 所示。

表 2.2-142　ABS 泡沫塑料的基本配方

原料	配比
ABS 树脂	100
发泡剂	5
增塑剂	1
颜料	适量

注射成形一般采用螺杆式或柱塞式注射机，制件密度取决于树脂的流动性和制品表层厚度，通常为 496～721 kg/m^3。制品质量一般要受模温、注射压力、模具设计和其他因素的影响。注塑成形的 ABS 泡沫塑料的性能如表 2.2-143 所示。

表 2.2-143　注塑成形的 ABS 泡沫塑料的性能

项目	性能
拉伸强度/MPa	16.55
拉伸弹性模量/MPa	620.55
弯曲强度/MPa	16.55
弯曲弹性模量/MPa	827.40
悬臂梁缺口冲击强度/J·m^{-1}	37
吸水性/%	0.3
燃烧性/mm·min^{-1}	81.28

浇铸成形中，按配方将混有发泡剂和填料的 ABS 粒料放入模具内，合模，置于烘箱内，加热到偶氮二甲酰胺分解温度（200～230℃），并使 ABS 粒料膨胀熔融后，再把模具从烘箱取出，喷水冷却。一般采用循环热空气烘箱来加热双壁模或筒状加热器等。对于装饰用空心制品也可采用旋转模塑或旋转浇铸方法。浇铸成形 ABS 泡沫塑料的性能如表 2.2-144 所示。

表 2.2-144　注塑成形的 ABS 泡沫塑料的性能

项目		性能	项目	性能
拉伸强度/MPa	71℃	5.52	邵氏硬度 D	60
	23℃	9.65	线胀系数/1/K	5.39×10^{-5}
	-40℃	15.17	热变形温度/℃	70
弯曲强度/MPa	71℃	6.025	热导率/W/（m·K）	0.08
	23℃	16.5	燃烧性（mm/min）	50.8
	-40℃	24.8	相对湿度	0.5
弯曲弹性模量/MPa	71℃	113.7	收缩率/mm/mm	0.008
	23℃	620.5	吸水性/%	0.60
	-40℃	965.5	介电常数	1.56～1.63
缺口冲击强度/J·m^{-1}	23℃	64	功率因数	0.002～0.007
	-40℃	32	耐电弧性/s	66

挤出成形可生产板材、棒材、管材和型材等，一般用于结构件。经挤出机熔融塑化的熔体，出模口后即可发泡成为泡沫塑料制品。挤出成形中如采用两级发泡法，则制品发泡倍率高。挤出成形的 ABS 泡沫塑料的性能如表 2.2-145 所示。

表 2.2-145　注塑成形的 ABS 泡沫塑料的性能

性能	直接挤出	两级发泡
密度/g·cm^{-3}	0.60	0.38
拉伸强度/MPa	14	2.8

续表 2.2-145

性能	直接挤出	两级发泡
拉伸弹性模量/MPa	306	89.0
弯曲强度/MPa	20	3.4
弯曲弹性模量/MPa	738	153
压缩强度（形变 10%）/MPa	13	0.3
压缩弹性模量（形变 10%）/MPa	360	78
缺口冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	5.5	
吸水性/%	0.35	
热导率/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	0.099	0.067

可发性 ABS 泡沫塑料与聚苯乙烯蒸气发泡成形法相同，首先将可发性 ABS 粒料在 75～90℃下干燥 2～4 h，装入模具，加热至 190～230℃，定型，并使其发泡、冷却、出模得到制品。

如果制品脆性大，满足不了应用要求，可用 PVC 改性。在 ABS 树脂中加入 60%～70%的 PVC 树脂掺混均匀，再加入 1%的发泡剂、1%增塑剂和适量的稳定剂，在挤出机进行混炼，挤出成粒料，可供挤出泡沫塑料制品使用，提高了 ABS 制品的韧性，也降低了成本。

ABS 泡沫塑料性能与其他泡沫塑料一样，尽管质量轻，但刚性大、适于作结构材料。成形制品可切削、钻孔、铆钉、粘接，具有和木材类似的特性。亦可真空成形。

ABS 泡沫塑料机械强度高，主要用作制造结构件或作结构材料使用，也可作为木材的代用品。挤出成形板材和夹层板材可制造汽车和轮船壳体、游艇船体、内外装饰板、家具部件和其他用材。也可挤出管材、圆形棒材作建筑材料用。注射成形制品涉及到电气零部件、日用品，如伞把、碗、盆、筷子、把手、勺子等。

5.5 使用建议

ABS 是非结晶塑料，流动温度在 217～237℃之间。熔体黏度较高，黏度对温度不太敏感。熔体温度偏高时，容易发生热降解，ABS 中的丙烯腈部分容易变色。因此，一般都是选定较低的料筒温度和较短的成形周期，而采用较高的注射压力和模具温度。当制品结构简单、壁厚较大时，可适当降低注射压力，注射速度适中。生产薄壁制品和表面要求很光泽的制品时，宜选用较高的注射速度。模具温度最好控制在 75～85℃之间。

螺杆式注射机不仅成形温度比柱塞式可低 10～20℃，可预防 ABS 的变色分解，而且能保证塑化质量。ABS 熔体黏度较大，可选用直通喷嘴，模具流道及浇口也应适当增大。为缩短 ABS 的受热时间，防止变色分解，提高制品的表面光泽，每次注射量不宜太小，最好控制在公称注射量的 50%～70%之内。

ABS 具有一定的吸湿性，在成形前应在 80～90℃下干燥 2～4 h，使水分含量低于 0.1%。

ABS 制品表面光泽与橡胶含量及胶粒尺寸有关。含胶量越少，胶粒尺寸越小，所得制品的表面光泽越好。不难理解，流动性高的 ABS，其制品光泽好。降低含湿量、加入适当的润滑剂都能提高制品的光泽。尽管模具型腔表面光洁度对制品光泽起着决定性的作用，但升高模具温度、提高注射压力和注射速度都能提高制品的光泽。

热塑性塑料的优点之一是成形过程中产生的次废品和浇铸系统的赘物可以再次成形。对于热稳定性较好的聚苯乙烯、聚乙烯和聚丙烯等塑料，每次再生利用 10%～20%的回收料，一般都不会出现重大的质量问题，但 ABS 的热稳定性较低，回收料对树脂的变色和抗冲强度等的影响很大。实验表明，ABS 的抗冲强度随回收料加入量和再生使用次数的增加而明显下降，色泽变化也有类似现象。因此，ABS 的再生用量和再生使用次数都应有所控制。

5.6 牌号与性能

表 2.2-146～表 2.2-150 给出了国内外部分厂家 ABS、改性 ABS 的牌号、性能。

表 2.2-146 兰化公司合成橡胶厂 ABS 树脂的牌号与性能

牌号	性能						
	缺口冲击强度（23℃）/$J \cdot m^{-1}$	MFR/g·$(10\ min)^{-1}$	维卡软化点/℃	洛氏硬度 R	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	可燃性
通用型 701	310	1～1.4	94	100	35	59	
301	200	1.3～2.3	94	102	40	67	94HB
101	110	1.5～3	94	105	45	70	94HB
102	60	2～2.5	97	109	48	75	94HB
高流动型 F－3	140	3.3～4.5	90	100	36	59	94HB
挤出型 E－7	300	0.8～1.2	95	98	35	52	
E－3	180	0.5～1.5	94	100	39	59	
E－1	90	0.5～1.8	94	108	45	69	
耐热型 T－5	90	0.05～0.4	106	103	40	66	
T－332	130	0.2～0.5	102	103	41	66	94HB
T－2	120	0.9～1.3	98	102	40	64	
耐寒型 G－8	330	0.5～1.5	90	87	30	50	
H－08	330	0.5	90		33	50	
电镀型 301M	220	1.3～2.3	94	103	36	63	94HB
阻燃型 V－1	90	9～12	77	94	34	54	V－0
V－1M	70	8～15	76	100	34	54	V－2

表 2.2-147 吉化公司本体法部分 ABS 树脂的性能

性能	标准	高刚性	高耐热、低光泽	高冲	挤出
拉伸强度/MPa	50.99	56.88	46.09	51.98	47.07
伸长率/%	11	10	40	14	30
拉伸模量/MPa	1 765.2	2 157.5	1 765.2	1 863.3	1 765.2
缺口冲击韧度（缺口 6.4 mm）/kJ·m^{-2}	0.13	0.09	0.12	0.18	0.13
热变形温度（3.2 mm，1.8 MPa）/℃	78	80	82	80	84
维卡软化点（5 kg）/℃	98	98	105	98	106
MFR（200℃，5 kg）/g·（10 min）$^{-1}$	1.8	2.7	1.3	1.3	0.8
光泽度/%	90	92	70	90	70
密度/g·cm^{-3}	1.05	1.06	1.05	1.05	1.05

表 2.2-148 大庆石化总厂 ABS 树脂的性能

品级	拉伸强度/MPa	冲击强度/kJ·m^{-1}	MFR/g·（10 min）$^{-1}$	热变形温度/℃	弯曲强度/MPa	洛氏硬度 R
试验方法（ASTM－D）	638	256	1 238	648	790	785
高抗冲	35.3	0.25	2.5	82	44.1	85
中抗冲	41.2	0.20	50	85	53.9	100
电镀级	39.2	0.18	30	83	53.9	95
高流动	41.2	0.18	70	83	53.9	100
阻燃级	36.3～38.2	0.08～0.10	25～35	80～85	44.1	95～100
挤出级	41.2～44.1	0.18～0.22	10～22	87	63.7	102
耐热级	42.2	0.16	8.0	83	58.8	105
高耐热级	41.2～44.1	0.12～0.15	15～20	105～107	54～58.8	105～107
超耐热级	41.2～44.1	0.12～0.15	15～20	105～107	54～58.8	105～107
高刚性	52	0.15	25	85	63.7	110
抗静电级	53.9	0.14	60	87	71.6	115
油漆级	36.3	0.28	20	83	58.8	100

表 2.2-149 台湾奇美实业公司 ABS 的牌号与性能

牌号	牌号说明	拉伸强度/MPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	洛氏硬度 R	Izod 缺口冲击强度/J·m^{-1}	软化点/℃	热变形温度/℃	MFR/g·(10 min)$^{-1}$	燃烧性 UL-94
通用级 PA-707	高刚、高光泽	52	15	72	110	140	104	85	8.3	HB
PA-757	高刚、高光泽	50	20	70	109	200	104	84	7.5	HB
PA-727	电镀	48	25	69	106	240	104	83	7.0	HB
PA-747	超高强、注塑	41	30	56	98	280	102	83	3.0	HB
PA-709	超高冲、挤管	42	40	58	102	430	85	105		HB
高流动 PA-756	高流动、高刚	49	20	66	107	170	104	82	9.5	HB
PA-746	高流动、高冲	42	30	57	102	280	103	80	8.0	HB
挤出级 PA-747A	高冲、挤出	41	60	58	98	400	102	83	2.9	HB
PA-747F	高刚、挤出	47	60	67	109	290	104	88	1.7	HB
PA-749	高刚、高光泽	47	60	68	108	260	103	89	2.2	HB
PA-747S	超高强、挤出	44	35	59	101	380	102	84	1.8	HB

续表 2.2-149

牌号	牌号说明	拉伸强度/MPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	洛氏硬度 R	Izod 缺口冲击强度/J·m⁻¹	软化点/℃	热变形温度/℃	MFR/g·(10 min)⁻¹	燃烧性 UL-94
阻燃级 PA-769	难燃	43	25	54	98	210	98	78	5.0	V-0
PA-766	难燃	37	30	54	95	230	101	79	2.6	V-0
PA-764	难燃、耐热	36	15	50	96	200	98	79	7.1	V-0
耐热级 PA-777B	耐热	44	25	52	110	230	115	95	3.5	HB
PA-777D	超耐热	44	15	59	112	170	125	105	3.0	HB
PA-777E	超高耐热	44	10	59	110	120	129	109	2.3	HB

表 2.2-150 美国和欧洲 ABS 的牌号与性能

厂家与商品名	牌号	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	悬臂梁缺口冲击强度/kJ/m⁻¹	热变形温度/℃	MFR/g·(10 min)⁻¹
GE 公司	Cycolac ABS T	41	73	14	94	4.4
	X-15	46	79	9.1	118	0.8
	Z-86	46	74	9.5	97	
	EP	44	81	11	100	2.7
	CTB	43	73	5.3	88	2.7
	Z-36	45	75	8.4	110	
	C-15	44	77	11.9	98	
	LS	34	57	17.2	98	0.7
	CGA	29	54	14.6	102	0.04
	KCS	42	68	12.6	89	
道化学公司	Magnum ABS 213	30	66.5	4.0	93	5.5
	300	52	90.5	6.2	96	2.7
	350	44.5	90.5	6.7	96	3.0
	500	43.5	76	8.3	92	3.2
	2 020	42		7.8	99	1.8
	2 002	38		6.1	98	3.2
	9 010	41		5.0	106	8.0
	9 020	39		5.4	102	5.0
孟山都公司	Lustran ABS 248	47.0	74.0	8.0	86	4.2
拜耳公司	Novodur PL-AT	51	75.6	3.5	81	
	PLT-AT	47	71.4	3.9	83	
	PM 3C	41.8	63.9	5.5	80	
	PM 5C	56.1	82.6	3.5	99	
		45.9	66.3	4.7	89	

6 聚氨酯塑料

6.1 结构与性能

6.1.1 聚氨酯合成中的基本反应

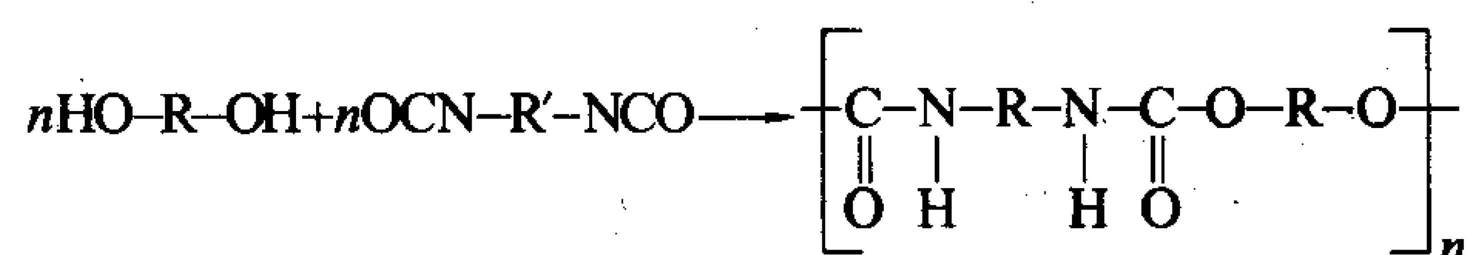
合成聚氨酯的基础是异氰酸根与活性氢化物的亲核加成反应。反应式为：



其主要的基本反应有异氰酸酯与多元醇反应、异氰酸酯与水反应、异氰酸酯与胺反应、异氰酸酯的次级反应、异氰

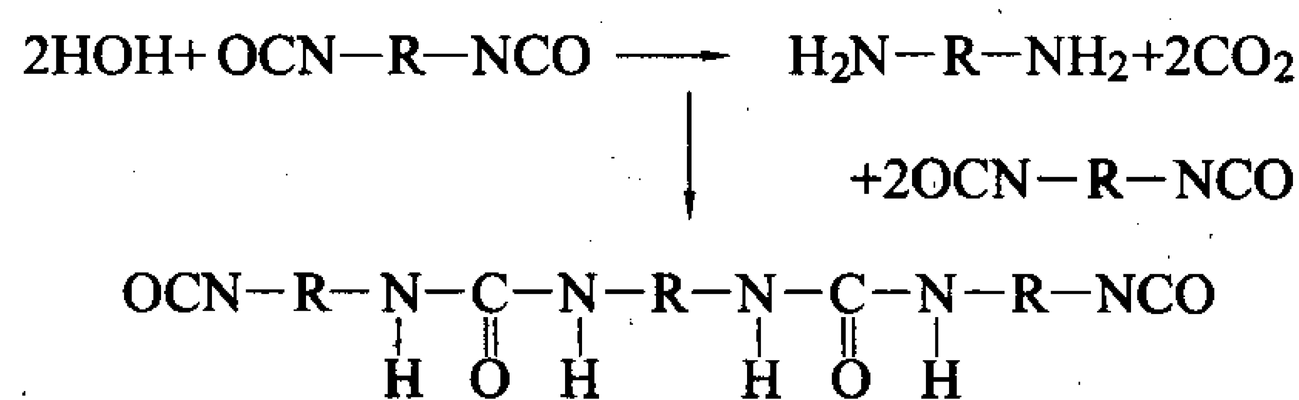
酸酯的自聚反应等。

异氰酸酯与多元醇反应是聚氨酯形成过程中最重要的反应，聚氨酯是由多异氰酸酯与多元醇反应形成的加成聚合物：

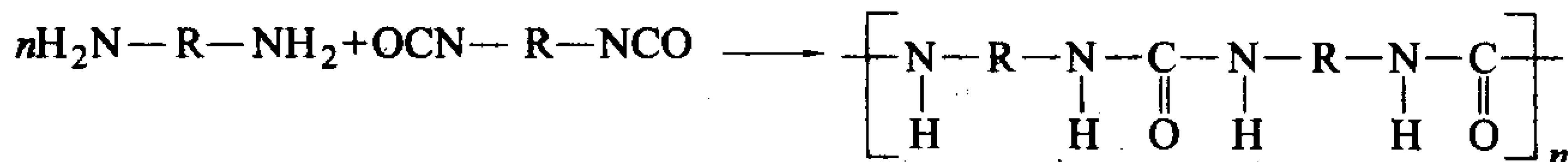


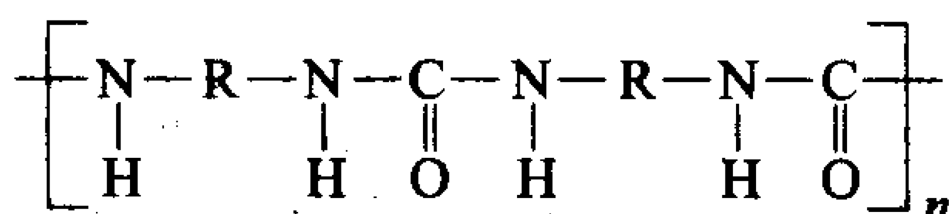
该反应是放热反应，聚合反应速度取决于异氰酸酯和多元醇的结构。含伯羟基封端的脂肪族多元醇是最活泼的，它与异氰酸酯反应要比含仲羟基的相似多元醇约快 10 倍。

另一重要反应是异氰酸酯与水的反应，异氰酸酯与水反应生成取代脲和二氧化碳，在低密度软泡制备中，该反应提供了用于发泡的主要气源，与水反应先生成取代氨基甲酸，再分解成胺与二氧化碳，然后胺进一步与异氰酸酯反应获得取代脲。反应式为：

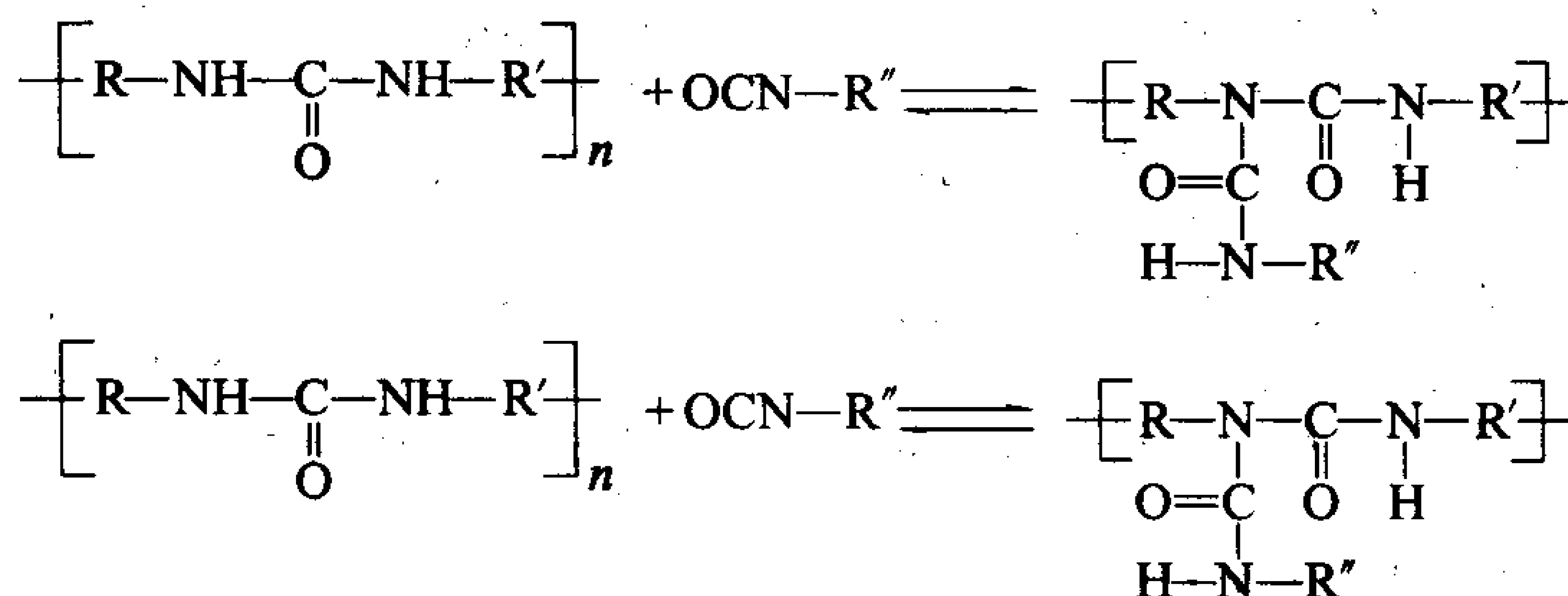


异氰酸酯与伯胺和仲胺化合物的反应是聚氨酯化学中另一主要反应。在聚氨酯制备中二胺用作扩链剂和固化剂。选用二胺的目的是要提高反应混合物的活性以及在聚合物中形成聚脲链段以增强共价键、氢键和交联的强度。反应式为：

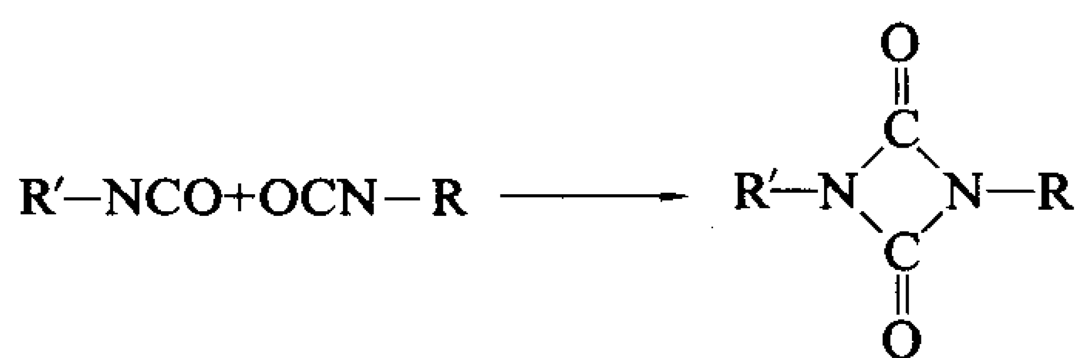




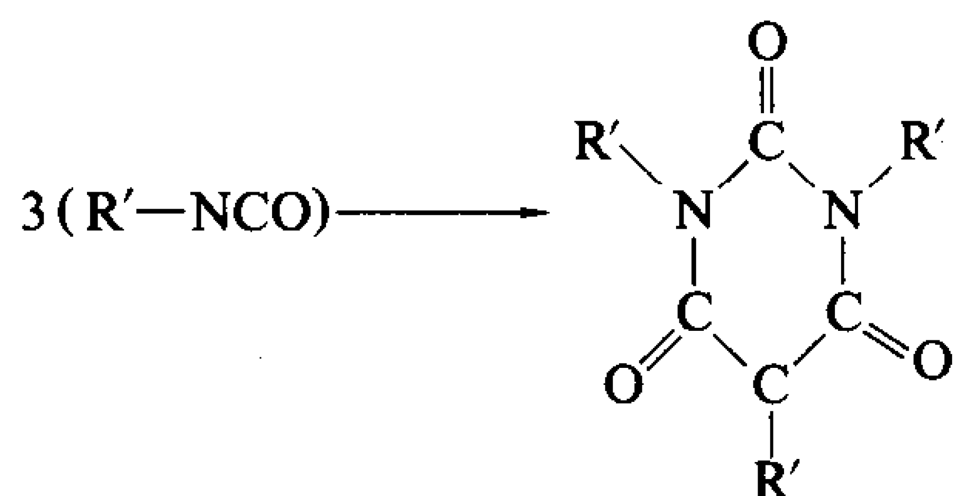
在合适条件下，异氰酸酯可与氨基甲酸酯和脲基中活泼氢反应分别生成缩二脲和脲基甲酸酯基，这两者均为交联反应，异氰酸酯与脲基反应和与氨基甲酸酯基反应相比明显较快并能在较低温度下进行。其反应式为：



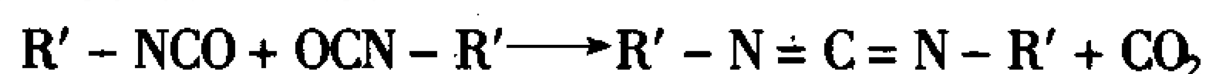
异氰酸酯在碱性催化剂存在下能自聚形成二氮环丁酮亚胺（二聚体）和异氰脲酸酯（三聚体）。二聚体的形成仅发生在芳香异氰酸酯中，并受到邻位取代基的阻碍，为此，TDI 在通常温度下不易形成二聚体。而 MDI 在较高温度下能缓慢二聚形成不溶的聚合物。



脂肪族或芳香族异氰酸酯经加热都能形成异氰脲基团，碱性催化剂可加速该反应。在聚氨酯制备中异氰脲酯结构非常稳定。不同于二聚体、缩二脲、脲基甲酸酯和氨基甲酸酯键合，该反应不易逆转。



在特殊催化剂存在下，异氰酸酯可组合，随着二氧化碳放出形成碳化二亚胺。



$$R'-NCO+OCN-R'\longrightarrow R'-N=C=N-R'+CO_2$$

异氰酸酯的上述反应都是放热反应，在多数聚氨酯制备中放热是很重要的，在软泡制备中反应放热会引起反应物料温度提高，有利于 TDI 中更多的受阻异氰酸酯基反应，并有助于平衡聚合和发泡反应，在浸泡生产中部分反应热用于汽化发泡剂。

6.1.2 聚氨酯分子结构与性能的关系

聚氨酯由长链段原料与短链段原料聚合而成的嵌段聚合物。一般长链二元醇构成软段，而硬段由多异氰酸酯和扩链剂构成。软段和硬段的种类影响着材料的软硬程度、强度等性能。

聚氨酯制品品种繁多、形态各异，影响各种聚氨酯制品性能的因素很多，这些因素之间相互有一定的联系、对于聚氨酯弹性体材料、泡沫塑料，性能的决定因素各不相同，但有一些共性。

1）基团的内聚能　聚氨酯材料大多由聚酯、聚醚等长链多元醇与多异氰酸酯、扩链剂或交联剂反应而制成。聚氨酯的性能与其分子结构有关，而基团是分子的基本组成成分。通常，聚合物的各种性能，如力学强度、结晶度等与基团的内聚能大小有关，聚氨酯分子中，除含有氨基甲酸酯基团外，不同的聚氨酯制品中还有酯基、醚基、脲基、脲基甲酸酯基、缩二脲、芳环及脂链等基团中的一种或多种。各基团对分子内引力的影响可用组分中各种不同基团得内聚能表示，有关基团的内聚能（摩尔内能）见表 2.2-151。

表 2.2-151　基团的内聚能　$kJ\cdot mol^{-1}$

基团	内聚能	基团	内聚能
$-CH_2-$	2.84	$-COOH$	23.4
$-O-$	4.18	$-OH$	24.2
$-CH_3$	7.11	$-NHCO-$	35.5
$-CO-$	11.12	$-NHCOO-$	36.4
$-COO-$	12.1	$-NHCONH-$	>36.5
苯基	16.3		

由表可见，酯基的内聚能比脂肪烃和醚基的内聚能高；脲基和氨基甲酸酯基的内聚能高，极性强。因此聚酯型聚氨酯的强度高于聚醚则和聚烯烃型，聚氨酯－脲的内聚力、黏附性及软化点比聚氨酯的高。

聚氨酯材料的结晶性、相分离程度等与大分子之间和分

子内的吸引力有关，这些与组成聚氨酯的软段及硬段种类有关，也即与基团种类及密集程度有关。

2）氢键　氢键存在于含电负性较强的氮原子、氧原子的基团和含H原子基团之间，与基团内聚能大小有关，硬段的氨基甲酸酯或脲基的极性强，氢键多存在于硬段之间。聚氨酯中的多种基团的亚胺基（NH）大部分能形成氢键，而其中大部分是NH与硬段中的羰基形成的，小部分与软段中的醚氧基或酯碳基之间形成。大量氢键的存在，在极性聚合物中是影响性能的重要因素之一。氢键具有可逆性，较低温度时，极性链段的紧密排列促使氢键形成；较高温度时，链段接受能量而活动，氢键消失。氢键起物理交联作用，可使聚氨酯弹性体具有较高的强度、耐磨性，氢键越多，分子间作用力越强，材料的强度越高。

3）结晶性　结构规整、含极性及刚性基团多的线性聚氨酯，分子间氢键多，材料的结晶越高，这影响到某些性能如强度、耐溶剂性等。聚氨酯材料的强度、硬度和软化点随结晶程度的增加而增加，伸长率和溶解性则降低。对于某些应用，如单组分热塑性聚氨酯胶黏剂，要求结晶快，以获得初黏力。某些热理性聚氨酯弹性体因结晶性高而脱模快。结晶聚合物经常由于折射光的各向异性而不透明。

若在结晶性线性聚氨酯中引入少量支链或侧基，则材料结晶性下降，交联密度增加到一定程度，软段失去结晶性，整个聚氨酯弹性体可由较坚硬的结晶态变为弹件较好的无定型态。在材料被拉伸时，拉伸应力使得软段分子基团的规模性提高，结晶性增加，会提高材料的强度。硬段的极性越强，越有利于材料的结晶。

4）交联度　分子内适度交联可使聚氨酯材料硬度、软化温度和弹性模量增加，断裂伸长率、永久变形和在溶剂小的溶胀性降低。对于聚氨酯弹性体，适当交联、可制得机械强度优良、硬度高、富有弹性，具有有优良耐磨、耐油、耐臭氧及耐热性等性能的材料。若交联过度，会使抗拉强度、伸长率等性能下降。

聚氨酯泡沫塑料是交联型聚合物，其中软质泡沫塑料由长链聚醚（或聚酯）二醇及三醇与二异氰酸酯及扩链交联剂制成，具有较好的弹性、柔软性；硬质泡沫塑料由高官能度、低分子量的聚醚多元醇与多异氰酸酯（如PAPI）等制备而成。由于很高的交联度和较多刚苯环的存在，材料较脆。

5）相对分子质量　线性聚氨酯（弹性体）的相对分子质量在一定程度内对力学性能有较大的影响，相对分子质量的增加，则聚氨酯材料的拉伸强度、伸长率和硬度增加，而在有机溶剂中的溶解性下降。对高交联度的聚氨酯材料，如泡沫塑料、涂料等，相对分子质量并非影响其性能的主要因素。

6）温度　温度对聚氨酯分子形态结构有影响，并影响到材料的性能。聚氨酯的初始反应温度可影响分子结构的规整性；热熟化既使反应基团完全反应，又使得基团和链节有机会排列有序；较高温度反应，可使得线性分子链形成少量支化和交联；而常温后熟化或低温放置，可使得聚合物分子链间形成氢键，并产生适度的相分离，有利于性能的提高。

6.1.3 软段对聚氨酯性能的影响

聚醚、聚酯等低聚物多元醇组成软段，软段在聚氨酯中占大部分，不同低聚物多元醇与二异氰酸酯制备的聚氨酯性能各不相同。表2.2-152列出了各种低聚物种类与其聚氨酯性能的关系。

表2.2-152　列出了各种低聚物种类与聚氨酯性能的关系

低聚物	结晶性	耐寒性	耐水性	耐热性	耐油性	机械强度
聚氧化丙烯二醇（PPG）	差	优	优	一般	一般	一般
聚氧化乙烯二醇（PEG）	良好	优	差	良好	一般	良好
聚四氢呋喃二醇（PTMG）	良好	优	优	良好	一般	良好
共聚醚二醇P（EO/PO）	差	优	良好	一般	一般	良好
共聚醚二醇P（THF/EO）	差	优	优	良好	一般	良好
共聚醚二醇P（THF/PO）	差	优	优	一般	一般	良好
聚己二酸己二醇酯（PEA）	良好	一般	一般	优	优	优
聚己二酸一缩二乙二醇（PDEA）	差	一般	差	良好	优	优
聚己二酸-1，2-丙二醇酯二醇酯（PPA）	差	一般	一般	优	优	优
聚己二酸-1，4-丁二醇酯（PBA）	优	优	良好	优	优	良好
聚己二酸-1，6-己二醇酯（PHA）	优	一般	良好	优	优	一般
聚己二酸新戊二醇酯（PNA）	差	一般	良好	优	良好	良好
P（E/DE）A无规共聚酯	一般	一般	差	优	优	优
P（E/P）A无规共聚酯	一般	一般	一般	优	优	优
P（E/B）A无规共聚酯	一般	优	良好	优	优	良好
P（H/N）A无规共聚酯	一般	优	良好	优	优	一般
聚ε己内酯（PCL）	良好	优	良好	优	优	优
聚亚己基碳酸酯（PHC）	优	一般	优	优	优	优
聚硅氧烷多元醇	差	优	优	优	差	差

注：A表示己二酸；E表示乙二醇；B表示丁二醇；P表示丙二醇；H表示己二醇；DE表示一缩二乙二醇；N表示新戊二醇；THF表示四氢呋喃；PO表示氧化丙烯；EO表示氧化乙烯；词首P表示“聚”。

极性强的聚酯作软段得到的聚氨酯弹性体及泡沫的力学性能较好。因为此时聚氨酯含极性大的酯基，不仅硬段间能够形成氢键，而且软段上的极性基团也能部分地与硬段上的极性基团形成氢键，使硬相能更均匀地分布于软相中，起到弹性交联点的作用。在室温下，某些聚酯可形成软段结晶，影响聚氨酯的性能。聚酯型聚氨酯的强度、耐油性、热氧化稳定性比聚醚型的高，但耐水解性能比聚醚型的差。一般来说，聚醚型聚氨酯，由于软段的醚基较易旋转，柔顺性较好，低温性能优越，且聚醚中不存在相对易于水解的酯基，耐水解性比聚酯型好。聚醚软段的醚键的碳容易被氧化，形成过氧化物自由基，产生一系列的氧化降解反应。

以聚丁二烯为软段的聚氨酯，软段极性弱，软硬段间相容性差，弹性体强度较差。

含侧链的软段，由于位阻作用，氢键弱，结晶性差，强度比相同软段主链的无侧基聚氨酯差。

软段分子量对聚氨酯的力学性能也有影响。一般来说，假定聚氨酯分子量相同，其软段若为聚酯，则聚氨酯的强度随聚酯二醇分子量的增加而提高；若软段为聚醚，则聚氨酯的强度随聚醚二醇分子量的增加而下降，不过伸长率却上升。

软段的结晶性对线性聚氨酯链段的结晶性有较大贡献，一般来说，结晶性对提高聚氨酯制品性能有利，但有时结晶会降低材料的低温柔韧性，并且结晶性聚合物常常不透明。为避免结晶，可打乱分子规整性，如采用共聚酯或共聚醚多元醇，或混合多元醇、混合扩链剂等。

6.1.4 硬段对聚氨酯性能的影响

聚氨酯硬段由反应后的多异氰酸酯或多异氰酸酯与扩链剂组成，含有芳基、氨基甲酸酯基、取代羟基等强极性基团，通常芳香族异氰酸酯形成的刚性链段构象不易改变，常温下伸展成棒状。硬链段通常影响聚合物的软化熔融温度及高温性能。

异氰酸酯的结构影响硬段刚性，因而异氰酸酯种类对聚氨酯材料的性能有很大影响。芳族异氰酸酯分子中刚性芳环的存在、以及生成的氨基甲酸酯键赋予聚氨酯较强的内聚力。对称二异氰酸酯使聚氨酯分子结构规整有序，促进聚合物的结晶，故4，4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）比不对称的二异氰酸酯（如TDI）所制聚氨酯的内聚力大，模量和撕裂强度等物理力学性能高。芳香族异氰酸制备的聚氨酯由于硬段含刚性芳环，因而使其硬段内聚强度增大，材料强度一般比脂肪族异氰酸酯型聚氨酯大，但抗紫外线降解性能较差，易泛黄。脂肪族聚氨酯则不会泛黄。不同的异氰酸酯结构对聚氨酯的耐久性也有不同的影响，芳香族比脂肪族异氰酸酯的聚氨酯抗热氧化性能好。

扩链剂对聚氨酯性能也有影响。含芳环的二元醇与脂肪族二元醇扩链剂的聚氨酯相比强度较好。二元胺扩链剂能形成脲键，脲键极性比氨酯键强，因而二元胺扩链的聚氨酯比二元醇扩链的聚氨酯具有较高的机械强度、模量、黏附性、耐热性，并且低温性能较好。浇铸型聚氨酯弹性体多采用芳香族二胺作扩链剂，除固化工艺因素外，就是因为弹性体具有良好的综合性能。

聚氨酯的软段在高温下短时间不会很快被氧化和发生降解，但硬段的耐热性影响聚氨酯的耐温性能。硬段中可能出现由异氰酸酯反应形成的几种键基团，其热稳定性顺序如下：

异氰脲酸酯 > 脲 > 氨基甲酸酯 > 缩二脲 > 脲基甲酸酯

其中最稳定的异氰脲酸酯在270℃左右才开始分解。氨酯键的热稳定性随着邻近氧原子碳原子上取代基的增加及异氰酸酯反应性的增加或空间位阻的增加而降低。并且氨酯键两侧的芳香族或脂肪族基团对氨酯键的热分解性也有影响，稳定性顺序如下：

R-NHCOOR > Ar-NHCOOR > R-NHCOOAr > Ar-NHCOOAr

提高聚氨酯中硬段的含量通常使硬度增加，弹性降低。

6.1.5 聚氨酯的形态结构

聚氨酯的性能，归根结底受大分子链形态结构的影响。特别是聚氨酯弹性体材料，软段和硬段的相分离对聚氨酯的性能至关重要。聚氨酯材料的性能在很大程度上取决于软硬段的相结构及微相分离程度，适度的相分离有利于改善聚合物的性能。

聚氨酯中，强极性和刚性的氨基甲酸酯基等基团由于内聚能大，分子间可以形成氢键，聚集在一起形成硬段微相区，室温下这些微区呈玻璃态次晶或微晶；极性较弱的聚醚链段或聚酯等链段聚集齐一起形成软段相区。软段和硬段虽有一定的混容，但硬段相区和软段相热力学不相容，导致微观相分离，并且软段微区及硬段微区表现出各自的玻璃化温度。软段相区主要影响材料弹性及低温性能。硬段之间的链段吸引力远大于软段之间的链段吸引力，硬相不溶于软相中，而是分布其中，形成不连续的微相结构，常温下在软段中起物理交联点的作用和增强作用。因此，硬段对材料的力学性能，特别是拉伸强度、硬度和抗撕裂强度具有重要影响，也是聚氨酯弹性体中没有化学交联，常温下也能表现出高强度、高弹性的原因。聚氨酯弹性体中能否发生微相分离、微相分离的程度、硬相在软相中分布的均匀性都直接影响弹性体的力学性能。

实际上，软段、硬段的分子结构、分子量等因素也影响聚氨酯的相分离。例如聚氧化丙烯型聚氨酯由于软段的极性与硬段相差大，相分离明显，溶解在软段中的硬段少，即软段中的“交联点”少，这也是强度比聚酯型聚氨酯差的原因之一。

6.2 合成聚氨酯的主要原料

聚氨酯树脂主要的原料是含异氰酸酯基（NCO）的多异氰酸酯和含活泼氢的聚醚与聚酯多元醇。多异氰酸酯类化合物的化学特性和结构以及分子大小，直接影响聚氨酯树脂产品的性质。聚醚与聚酯多元醇的品种众多，具有不同的官能度、分子量以及反应活性的多元醇化合物，利用此特点可制备不同产品性能的聚氨酯树脂。

将这两种基本原料进行化学改性，可制成具有特殊工艺和特殊物理性能的聚氨酯树脂，从而增加聚氨酯品种与应用领域。除以上原料外，聚氨酯树脂产品广泛采用催化剂、交联剂、扩链剂、表面活性剂、发泡剂、着色剂以及稳定剂等助剂。

6.2.1 多元醇

多元醇是构成聚氨酯的一个重要组分，通常包括羟基聚酯和聚醚，以及一些低聚多元醇，广泛使用的是聚醚型多元醇。

（1）聚醚多元醇

聚醚多元醇是端烃基齐聚物、主链上的烃基由醚键连结。聚醚多元醇是以低分子量多元醇、多元胺或活泼氢的化合物为起始剂，与氧化烯烃在催化剂作用下开环聚合而成。聚醚多元醇生产的原料主要有包括含氧环化物，如环氧乙烷，环氧丙烷、四氢呋喃等，含活泼氢的起始剂以及离子型催化剂。聚醚多元醇的生产包括醇钾催化体系的制备、氧化烯烃聚合反应、中和脱色处理以及脱挥发物与过滤后处理等工序。

聚醚多元醇品种很多，有不同的分类方法，依据聚醚多元醇的特性可分为：普通氧化丙烯为基的聚醚多元醇；特种氧化丙烯为基的聚醚多元醇；四氢呋喃为基的聚醚多元醇；丁二烯为基的聚醚多元醇。

聚氧化丙烯多元醇类化合物均属通用型聚醚多元醇，开发应用面也最广，但制成的聚氨酯制品物理性能一般。对氧化丙烯的均聚物来说，由于起始剂的官能度不同，可分为聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚氧化丙烯四醇等。

聚氧化丙烯二醇主要用于聚氨酯泡沫塑料和胶黏剂以及聚氨酯体育运动场地铺地材料、防水材料等。聚氧化丙烯三醇主要用于制造聚氨酯泡沫塑料和胶黏剂以及铺地材料、防水材料等。聚氧化丙烯-蓖麻油多元醇是将聚氧化丙烯二醇、蓖麻油以合适的摩尔比混合后加入添加剂聚合而得到的，毒性很小，对皮肤有轻度刺激性，使用时应避免触及眼睛和皮肤，主要用于制造耐水解稳定性和电绝缘性优良的聚氨酯弹性体和胶黏剂。

聚氧化丙烯四醇是以乙二胺、季戊四醇等为起始剂合成的。其中，四羟基聚乙二胺-氧化丙烯醚是由乙二胺为起始剂，与氧化丙烯于100～110℃直接加成反应而制得，该聚醚具有一定叔胺碱与多羟基性，因此能加快与异氰酸酯的反应速度，大多应用于硬质聚氨酯泡沫塑料现场喷涂发泡。而四羟基聚季戊四醇-氧化丙烯醚由于季戊四醇是固体物与氧化丙烯互熔性差，所以聚合初期的反应诱导期较长。

聚氧化丙烯五醇有两种，一种以二亚乙基三胺为起始剂，与氧化丙烯聚合成聚氧化丙烯五醇；另一种以木糖醇为起始剂，经催化与气化丙烯聚合，制成聚氧化丙烯五醇。前者与三羟基或四羟基等低官能度聚氧化丙烯醚混合配制，可制得尺寸稳定、抗压强度优良、收缩小的硬泡和高弹性的半硬质聚氨酯泡沫塑料，后者是硬泡基础原料，耐高温(150℃)、尺寸稳定性好。

聚氧化丙烯六醇是以山梨醇、甘露醇等六羟基化合物为起始剂与氧化丙烯合成的聚醚多元醇。六羟基聚山梨醇-氧化丙烯醚主要用于制备聚氨酯硬质泡沫，其泡沫耐油、耐热氧化性和尺寸稳定性好。六羟基聚甘露醇-氧化丙烯醚制得的硬质聚氨酯泡沫塑料耐热温度可达180℃。六羟基聚氧化丙烯醚多元醇，由于支链端羟基多，黏度一般超过100 Pa·s，与其他发泡组分（异氰酸酯、发泡剂、催化剂等）互溶性差，给发泡施工带来困难，为降低聚醚黏度，采用甘露醇-甘油混合起始剂，制得的聚醚实际上是三羟基的甘油-氧化丙烯醚改性的六羟基氧化丙烯醚。控制甘油的用量可合成各种黏度、不同组分的六羟基聚甘露醇-氧化丙烯醚。

特种聚醚多元醇具有特殊性能和用途，主要有高活性聚醚多元醇、填充聚醚多元醇、端胺基聚醚多元醇、低不饱和度聚醚多元醇、高分子量聚醚多元醇以及阻燃聚醚多元醇等。

高活性聚醚多元醇是在聚氧化丙烯醚端基引入氧化乙烯链段，将仲羟基变为伯羟基，从而提高反应活性，相对分子质量一般为4 500～6 500。由于合成中氧化丙烯链上嵌入聚氧化乙烯基团，使聚醚多元醇同水以及二异氰酸酯的相容性得到改善。主要用于制备高回弹、冷熟化泡沫塑料，整皮模塑塑料以及RIM微孔弹性体。

填充聚醚多元醇有聚合物多元醇、聚脲多元醇（PHD）、聚氨酯（PIPA）分散体等，外观是高黏度白色或米色液体，用于制备高承载或高模量聚氨酯泡沫制品。聚合物多元醇是乙烯基单体（丙烯腈、苯乙烯等）在引发剂（偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰）存在下与聚醚多元醇进行接枝聚合，制得的接枝共聚醚，称为聚合物多元醇。

端胺基聚醚多元醇通常是那些端羟基被胺基取代的聚氧化丙烯醚。由于胺基与异氰酸酯的反应活性比羟基大，使得制品的脱膜时间缩短，制品强度、脱膜性、耐高温性、耐溶剂性均得到提高，而且在许多应用配方中还可不用催化剂。因此端胺基聚醚特别有利于高速模塑和反应注射成形，也用于聚氨酯泡沫塑料与浇铸型弹性体，特别是无溶剂喷涂聚脲弹性体。

低不饱和度聚醚多元醇不饱和度较低，可制得较高相对分子质量的聚醚多元醇，相对分子质量可高达15 000。由于聚醚多元醇中含双键的单官能度聚醚多元醇较少，故平均官能度接近于理论值，分子量分布较窄，黏度较低。用于制备软质聚氨酯泡沫塑料时，可大大减少异氰酸酯用量，当配方中水量相等时，TDI用量可节约50%。泡沫更具有舒适感，手感近似于乳胶泡沫，用于制造聚氨酯弹性体，性能接近聚四氢呋喃型聚氨酯弹性体。

阻燃聚醚多元醇主要用于制造阻燃聚氨酯树脂制品，主要包括磷酸酯类多元醇，卤代聚醚多元醇、含锑含氯聚醚多元醇和苯酚类多元醇等。

四氢呋喃聚醚（PTMEG）是-种端伯羟基的线型聚醚二醇，是由四氢呋喃经阳离子开环聚合而制得。PTMEG是生产高性能嵌段聚醚型聚氨酯弹性体、涂料、胶黏剂、弹性纤维、合成革等的重要原料。其制品具有耐磨、柔韧性、耐老化、抗水解以从弹性好等特点，而且还具有良好的抗凝血性，在医药上获得应用。

聚醚型多元醇比聚酯型价廉，容易操作并具有较好的耐水解性。而聚酯型多元醇可提供给聚氨酯材料更强的性能。多元醇的结构在很大程度上决定了最终聚氨酯材料的性能。其中最重要的结构因素有多元醇的相对分子质量、官能团和链结构。制备软质和硬质聚氨酯的多元醇结构特征见表2.2-153。

表 2.2-153 聚氨酯用多元醇的结构特征

结构特征	软泡、弹性体和胶黏剂	硬泡、硬质塑料和韧性涂料
相对分子质量	1 000～6 500	150～1 600
官能度	2.0～3.0	3.0～8.0
羟值（KOH）/mg·g^{-1}	28～160	250～1 000

聚四氢呋喃二醇是最早用于软质聚氨酯的聚醚多元醇。制得的聚氨酯具有高强度、耐水解和高回弹等性能，但是价格较高。目前用于聚氨酯制造的绝大多数聚醚多元醇是由氧化丙烯或氧化丙烯/氧化乙烯共聚物组成。单独使用氧化乙烯聚醚在聚氨酯中非常有限，这是由于氧化乙烯聚合物是水溶性的，并且水解稳定性极差，而氧化丙烯聚合物是疏水的，可提供给聚氨酯很好的耐水解性。由环氧丙烷制得的氧化丙烯聚醚以仲羟基封端，其活性较低，因此人们常在制备氧化丙烯聚醚过程中添加一部分环氧乙烷获得伯羟基封端的氧化丙烯/氧化乙烯共聚醚，从而达到提高聚醚活性的目的。

生产软泡所用聚醚多元醇相对分子质量为3 000～4 000。当聚醚多元醇用于生产块泡或模塑泡时，为了使泡沫能稳固地升起而不受加工条件变化的影响，则控制聚氧化丙烯链中氧化乙烯基团的数量和位置是很重要的。

用于硬质聚氨酯泡沫、硬质塑料和表面涂料的聚醚多元醇与制备软质聚氨酯的聚醚多元醇相比有较低的当量。这些多元醇的性质随着多元醇的起始剂、氧化烯烃链长和组成而变化，一些典型的聚醚多元醇起始剂列于表2.2-154。

表 2.2-154 不同官能度聚醚多元醇采用的起始剂

醇类	胺类	官能度
乙二醇		2
一缩二乙二醇		2
丙三醇	三乙醇胺	3

续表 2.2-154

醇类	胺类	官能度
三羟甲基丙烷		3
	甲苯二胺	4
季戊四醇	乙二胺	4
	4，4'-二氨基二苯基甲烷	5
	二亚乙基二胺	5
山梨醇		6
蔗糖		6

用于硬质聚氨酯的聚醚多元醇的起始剂用量约占多元醇的1/3。因此起始剂的选择对于成本控制以及多元醇的性能都很重要。低成本蔗糖是一种最常用的起始剂，制成的多元醇有着令人满意的性能；以芳香二胺为起始剂的多元醇制备聚氨酯材料时能很快达到初始脱模强度。

高回弹性软质泡沫塑料和反应注射成形制品中常用到改性聚醚多元醇，主要有三类：由丙烯腈和苯乙烯或丙烯腈和甲基丙烯酸酯共聚物接枝在聚醚多元醇上的聚合物多元醇；多元醇和异氰酸酯反应形成聚脲分散粒子的聚醚多元醇（简称PHD多元醇）；异氰酸酯与烷醇胺直接反应形成聚氨酯分散颗粒的聚醚多元醇（简称PIPA多元醇）。由改性聚醚多元醇制备的软泡和弹性体的硬度均高于未改性聚醚多元醇制备的软泡和弹性体。

（2）聚酯多元醇

聚氨酯树脂用的聚酯多元醇主要有二元酸与二元醇脱水缩聚而成的聚酯多元醇、聚ε-已内酯二醇、聚碳酸酯二醇等类型。其主要品种包括聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇、聚己二酸一缩二乙二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇一缩二乙二醇酯二醇、聚己二酸-1，4-丁二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇-1，4-丁二醇酯二醇、聚己二酸新戊二醇-1，6己二醇酯二醇、聚己二酸蓖麻油酯多元醇、聚ε-已内酯二醇、聚碳酸-1，6-己二醇酯二醇等。

聚己二酸乙二醇酯二醇（PEA）、聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇主要用于制备双组分溶剂型聚氨酯胶黏剂、聚氨酯弹性体以及聚氨酯合成革等。聚己二酸一缩二乙二醇酯二醇（PDA）用于制造软包装复合薄膜用聚氨酯胶黏剂、聚氨酯涂料以及聚氨酯弹性体等。聚己二酸乙二醇一缩二乙二醇酯二醇常温下为白色或浅黄色油状物，凝固点小于5℃，不溶于水，易溶于丙酮、甲苯、乙酸乙酯等有机溶剂。主要用于制造双组分聚氨酯胶黏剂、聚氨酯弹性体、聚氨酯泡沫塑料等。聚己二酸-1，4-丁二醇酯二醇制成的聚氨酯树脂结晶性特大，主要用于鞋用聚氨酯胶黏剂、双组分聚氨酯胶黏剂、聚氨酯弹性体、聚氨酯合成革等。聚己二酸乙二醇-1，4-丁二醇酯二醇主要用于制造双组分聚氨酯胶黏剂、聚氨酯合成革、聚氨酯鞋底等。聚己二酸新戊二醇-1，6己二醇酯二醇用于耐水解聚氨酯胶黏剂、聚氨酯合成革等。聚己二酸蓖麻油酯多元醇用于聚氨酯胶黏剂、聚氨酯防水材料。

聚ε-已内酯二醇制成的聚氨酯树脂耐温和耐水解稳定性都比己二酸系聚酯多元醇优秀。制造聚氨酯胶黏剂利用的聚ε-已内酯二醇相对分子质量为1 000～4 000，相对分子质量为500～1 000者用于制备聚氨酯涂料，相对分子质量为1 000～2 000者用于制备聚氨酯弹性体。

聚碳酸-1，6-己二醇酯二醇主要用于制造耐水性聚氨酯弹性体和胶黏剂。

聚酯通常是由二元醇和二元酸缩合而成，在反应混合物中加入少量三元醇可引起支化；采用回收材料可制得较低成本的聚酯多元醇，由尼龙精制后含混合己二酸、戊二酸和丁二酸的废酸可制得廉价的聚酯多元醇；如从对苯二甲酸二甲酯（DMT）的废料中制得芳香聚酯多元醇以及将碎瓶和薄膜回收的废聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）经解聚得到的原料制成许多低成本的聚酯多元醇。聚酯多元醇的性能指标见表2.2-155。

表 2.2-155　聚酯多元醇的性能指标

应用	类型	羟值（KOH）/mg·g^{-1}	黏度（25℃）/10^{-2} Pa·s	酸值（KOH）/mg·g^{-1}
软泡	线性	45～60	10 000～20 000	<2.0
软泡	支化	60～70	15 000～20 000	<5.0
低密度半硬泡	高支化	200	20 000	<10
弹性体	线性	50～60	3 000～10 000	<1.0
硬泡	支化	150～500	<5 000	<2.0

（3）其他低聚多元醇

除了聚醚和聚酯多元醇外，还有一些低聚多元醇在聚氨酯中也获得重要应用，主要的有聚丁二烯二醇、聚丁二烯-丙烯腈共聚二醇、蓖麻油等。

聚丁二烯二醇又称端羟基聚丁二烯液体橡胶，是由丁二烯与过氧化氢为原料经溶液聚合制得的。主要用于制造固体推进剂的胶黏剂、聚氨酯弹性体等，制品耐低温、耐水解、电绝缘等性能特别优秀。

聚丁二烯-丙烯腈共聚二醇又称端羟基丁腈液体橡胶（HTBN），主要用于制造聚氨酯胶黏剂与密封胶，其制品具有优秀耐油、耐低温、电绝缘等性能。

蓖麻的种子中存在约35%～57%的蓖麻油，用榨取或溶剂萃取的方法制得蓖麻油。蓖麻油是脂肪酸的甘油酯，脂肪酸中含90%蓖麻油酸（9-烯基-1，2-羟基十八酸），还有10%是不含羟基的油酸和亚油酸。按羟值推算，可以认为蓖麻油含70%三官能度和30%二官能度，羟基平均官能度为2.7。用蓖麻油为原料制造的聚氨酯胶黏剂具有较好的低温性能、耐水解性以及优良的电绝缘性。

其他低聚物多元醇还有环氧树脂、羟基丙烯酸树脂、羟基有机硅树脂等。

6.2.2　异氰酸酯

异氰酸酯是聚氨酯树脂的主要原料之一，在聚氨酯工业中，主要使用含有两个或两个以上的－NCO特性基团的有机二异氰酸酯和有机多异氰酸酯。按其分子结构基本可分为芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯和脂环族多异氰酸酯3类。芳香族异氰酸酯采用价格低廉的甲苯为原料，发展很快，目前占主导地位。按功能特点分类，异氰酸酯可分为通用型多异氰酸酯、非黄变型多异氰酸酯、“无机”元素型多异氰酸酯以及异氰酸酯三聚体衍生物、屏蔽型异氰酸酯衍生物等。

通用型有机异氰酸酯主要是指目前在聚氨酯工业中产量大且广泛使用的异氰酸酯，主要有甲苯二异氰酸酯（TDI）、4，4-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）和多苯基甲烷多异氰酸酯（PAPI）等。这些异氰酸酯的用量大，生产工艺成熟，但均存在光照黄变的缺点。

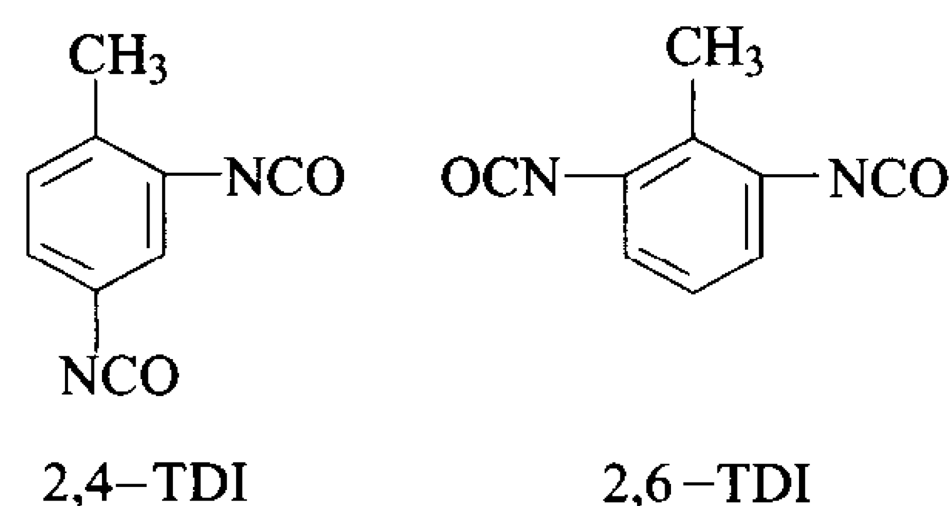
为改善传统芳香族异氰酸酯给聚氨酯材料带来的黄变性，扩大聚氨酯材料的应用领域，在要求色泽稳定的应用场合，应竭力避免这类苯环共轭醌式结构生色基团的产生。为

此，除使用紫外线吸收剂、抗氧剂等助剂外，研究开发了许多非黄变型异氰酸酯，如在异氰酸基团和芳环之间增加一些烃基，以阻止氨基甲酸酯基团与芳环形成共轭醌式结构的苯二亚甲基二异氰酸酯（XDI）、间或对1，4-甲基苯二亚甲基二异氰酸酯（*m*－或*p*－TMXDI）等。从化学结构来看，分子中保留了苯环、使聚氨酯材料具有较高的力学强度，同时，由于在苯环和-NCO之间引入了烃基，使产品克服了黄变现象的发生，制品热效应小，适宜制备大型聚氨酯部件。另外，*p*－TMXDI不会生成不溶性二聚物沉淀，储存稳定性好，故广泛用于聚氨酯弹性体、涂料和高压反应注射模塑（简RIM）聚氨酯材料。脂肪族如六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、2，2，4-三甲基己烷二异氰酸酯（TMHDI）和脂环族异氰酸酯如甲基环亚己基二异氰酸酯（HTDI）、二环己基亚甲基二异氰酸酯（H_{12}MDI）、以佛尔酮异氰酸酯（IPDI）等都不含芳基，不会产生苯环共轭醌式生色基团，不会产生黄变现象。这类异氰酸酯主要用于涂料、纤维等对色泽稳定性要求较高的产品中。

随着聚氨酯产品应用领域日益扩大，为满足诸如耐高温、耐化学品、阻燃、低发烟量等性能要求，除了使用各种功能性助剂外，在聚氨酯主链中引入某些“无机”元素，无疑是极其有效的方法。这样，在使用无机元素改性多元醇聚合物的同时，也开发出许多含有卤素、磷原子的异氰酸酯，以提高聚氨酯产品的阻燃性，在分子中引入硅、硼等元素，提高聚氨酯产品的耐高温性能，在分子中引入氟等元素，可提高聚氨酯产品的耐化学品侵蚀性能等。

目前，虽然有多种芳香类和脂肪类异氰酸酯，但约95%的聚氨酯所采用的是TDI和MDI及其衍生物，本章仅对此两类异氰酸酯作简要介绍。

甲苯二异氰酸酯（TDI）是最早在聚氨酯材料中使用的异氰酸酯。在室温下是无色或微黄色透明液体，有强烈的刺激性气味，存在2，4-和2，6-二种异构体，大多数使用的TDI是2，4-和2，6-二种异构体的混合物。TDI的黏度和相对密度随温度上升而下降，凝固点随2，4异构体含量的增加上升。

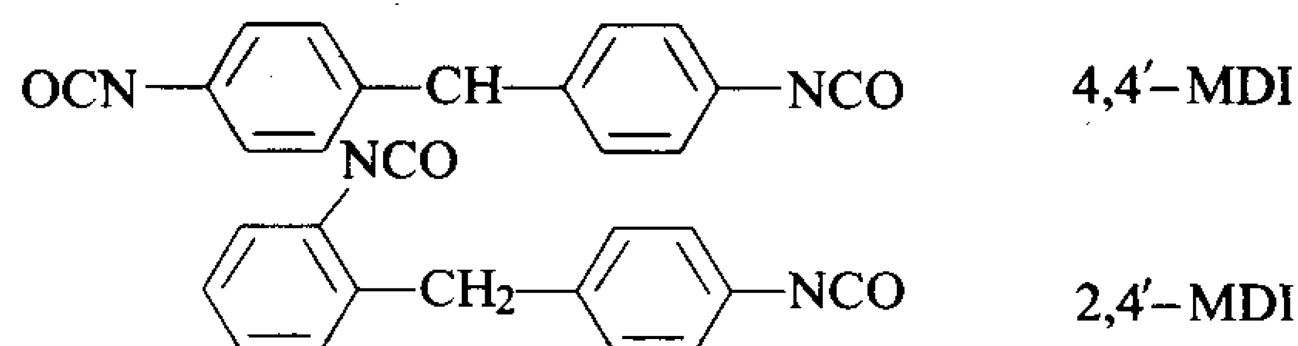


2，4-TDI和2，6-TDI的80∶20混合物（质量比）是目前最重要的工业产品，但也可获得2，4-和2，6-异构体的65∶35混合物（质量比）。TDI主要用于低密度泡沫生产，也可用于模塑泡生产，有时与各种MDI产品混合使用。纯2，4-TDI用于弹性体的制备。

二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI），是继TDI以后发展起来的极其重要的有机异氰酸酯。由于含有两个苯环，分子量比TDI大，产品挥发性小，蒸气压较低，对人体毒性相对较小，有利于工业安全防护、很受聚氨酯工业欢迎。

与其它异氰酸酯相比，MDI体系熟化速度快，几乎不用或完全不用后熟化工序，制品模塑周期短，而且泡沫体性能好；使用MDI比TDI安全；MDI的模塑温度较低（30～52℃），环境污染小，能源消耗低。MDI易开发多样化泡沫产品，相对密度较高，通过改变组分比例，可生产硬度范围很宽的产品。

现有的MDI主要以两种产品形式存在，即纯MDI和聚合MDI。纯MDI实际上是4，4-二苯基甲烷二异氰酸酯，通常含有少量的2，4’-异构体。

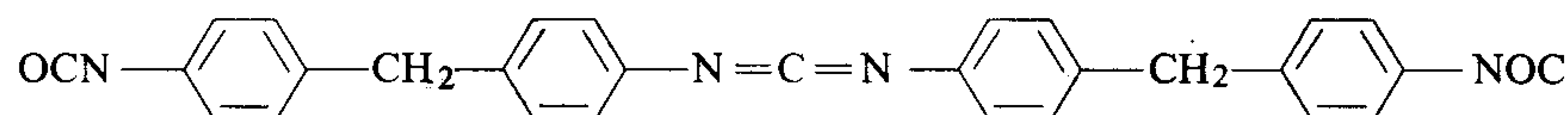


纯MDI熔点约38℃，是白色至淡黄色固体。由于纯固体MDI操作困难并且液态储存超过40℃时，形成二聚体的趋势增大，为此开发出常温下呈液态的氨酯改性纯MDI和碳化二亚胺改性的纯MDI。

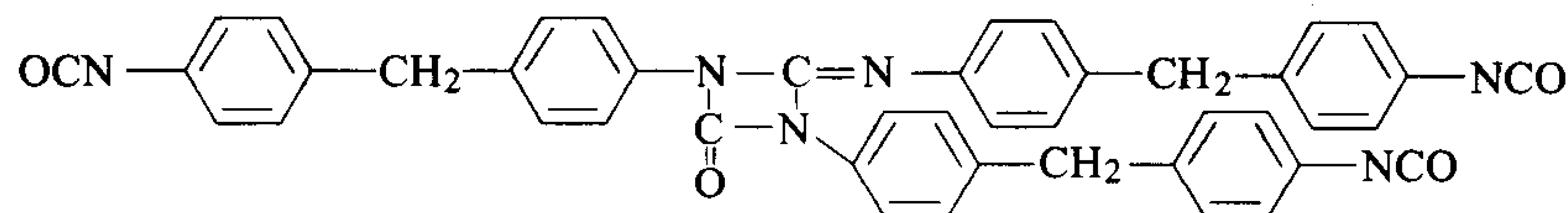
氨酯改性纯MDI结构式为：



碳化二亚胺改性纯MDI结构式为：

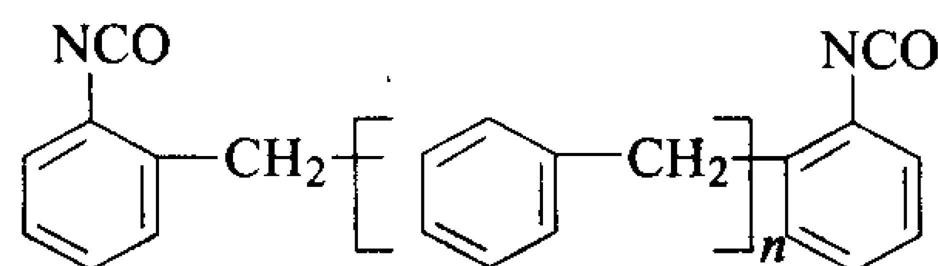


碳化二亚胺改性MDI容易和MDI进一步加成为脲酮亚胺。脲酮亚胺改性纯MDI结构式：



少量脲酮亚胺的存在可阻止4，4’-MDI结晶，使之成为稳定的低黏度液体物料，这种液化MDI的平均官能度约为2.1～2.2，也可以更低。

聚合MDI是由多胺聚合物光气化制得的未精馏MDI，其结构式为：



低官能度MDI适于制备弹性体，而高官能度MDI主要用于聚氨酯和聚异氰脲酸酯硬泡及黏结材料，中间官能度的MDI衍生物主要适用于结构泡沫、整皮泡沫和半硬泡。此外还有一些特殊异氰酸酯，如芳香二异氰酸酯、1，5-二异氰酸酯-萘（NDI）和1，4-二异氰酸酯-苯（PPDI）等，常用于制备聚氨酯弹性体。以芳香二异氰酸酯为原料的聚氨酯在日光下会逐渐变黄，而活性比芳香二异氰酯酣低得多的脂肪二异氰酸酯常用于耐泛黄要求高的应用场合，广泛使用的有异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI），六甲撑二异氰酸酯（HM），氢化MDI（HMDI）等。表2.2-156为不同官能度MDI衍生物的用途。

表 2.2-156 官能度为 2.0~3.0 的各种 MDI 衍生物的用途

平均官能度	产品名	聚氨酯类型	主要用途
2.0	纯 MDI	高性能弹性体	鞋底、弹性纤维、挠性涂料、热塑性塑料
2.01~2.1	改性液体纯 MDI	高性能弹性体、微孔弹性体	鞋底、挠性涂料、RIM 和 RRIM、浇铸弹性体
2.1~2.3	液态、低官能度多异氰酸酯	软质、半硬质和硬质（结构）泡沫、单组分喷沫发泡	汽车部件、电子设备壳体、绝缘密封、浇铸弹性体
2.5	低黏度液态多异氰酸酯	高密度软泡、结构泡沫	乙烯地毯的泡沫衬垫、计算机壳体、绝缘密封、浇铸弹性体
2.7	低黏度聚合 MDI	低密度硬泡，半硬泡、异氰脲酸酯泡沫、颗粒胶黏剂	绝热泡沫、吸能泡沫、用于建筑板材的异氰脲酸酯泡沫、矿井加固、船板和铸造砂胶黏剂
2.8~3.1	高官能度聚合 MDI	硬质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫	硬质泡沫及其连续层压板

多苯基甲烷多异氰酸酯（PAPI）实际上是 MDI 的低聚体，习惯上按最早 UCC 公司命名的商品名称，称为 PAPI，也称为聚合 MDI 或粗制 MDI。

PAPI 是褐色透明状液体，是含有不同官能度的多异氰酸酯混合物。通常要求 MDI 应占混合物总量的 50% 左右。因所含多苯基甲烷多异氰酸酯的缩合度不一样，除含有总量一半的纯 MDI 外，还含有缩合度大于 1 的多异氰酸酯。大多数公司生产的多苯基甲烷多异氰酸酯产品的平均官能度约为 2.7 左右，黏度约在 100~300 mPa·s 之间，主要用于制备聚氨酯硬质泡沫塑料、防水材料等制品。

6.2.3 添加剂

聚氨酯随生产中除了采用基本原料多元醇和多异氰酸酯之外，还需要加入各种添加剂以控制和改善聚氨酯反应和最终聚合物的性能。常用的主要添加剂有催化剂、扩链剂、表面活性剂、阻燃剂、色料和填料等。实际生产的聚氨酯制品都含有上述几种添加剂。

聚氨酯用催化剂按其化学结构类型基本可分为叔胺类催化剂和金属烷基化合物类两大类。叔胺类催化剂主要包括脂肪胺类、脂环胺类、芳香胺类和醇胺类及其铵盐类化合物。金属烷基化合物主要有铋、铅、锡、钛、锑、汞、锌等金属烷基化合物。作为聚氨酯工业使用的催化剂，其使用原则不仅要根据催化剂的催化活性大小，同时还要考虑使用状态，化学品毒性，与其他原料组分的互溶能力，使用浓度和成本价格，在反应原料体系中的储存运输中的化学稳定性，催化利残留在制品中对聚合物性能是否有损害性影响等因素。

对聚氨酯，尤其是聚氨酯泡沫体合成中的—NCO 与水和—NCO 与端羟基聚酯、聚醚多元醇的两个主要反应，叔胺类催化剂都有很强的催化作用，尤其是对—NCO 与—OH 反应的催化作用更加明显，前者能促进聚合物分子链迅速增长，黏度快速增加，泡沫网络骨架强度迅速提高。后者能促进-NCO 与水反应，迅速产生二氧化碳气体，使聚合物体积迅速增大、膨胀。作为聚氨酯催化剂的叔胺类化合物品种很多，根据其化学结构，基本可分为脂肪胺类，脂环胺类和芳香胺类，其中在聚氨酯工业中使用最多的是三亚乙基二胺、*N*-烷基吗啡啉、双（2-甲基氧基乙基）醚等。

聚氨酯体系中，扩链剂可使聚氨酯反应体系迅速地进行扩链和交联。具有能与反应体系进行化学反应的特性基团，且分子量低，反应活泼。在整反应原料体系中，对异氰酸酯和聚醇体系构成较强的反应竞争概率。因此，它们能有效地调节反应体系的反应速度。在实际工作中，可以使用不同品种的交联剂和用量，调节反应物的黏度增长等工艺参数，使之符合加工工艺的要求。利用扩链剂参与反应并进入聚合物主链的行为，可以将扩链剂分子中的某些特性基团结构引入聚氨酯聚合物主链中，对聚氨酯的某些性能产生一定影响。

聚氨酯聚合物用扩链剂的种类较多，按扩链剂的化学结构基本可分为醇类化合物和胺类化合物。醇类化合物中二元醇类扩链剂的品种较多，主要有 1，4-丁二醇、乙二醇、丙二醇一缩二乙二醇、新戊二醇等。三元醇化合物有丙三醇、三羟甲基丙烷（TMP）等。低分子量二胺类化合物与二异氰酸酯反应十分激烈，成胶速度迅速，生产不易控制，但能与异氰酸酯反应生成内聚能高的脲基，能赋予聚氨酯聚合物很好的物理力学性能，为解决反应速度过快、不易控制的缺点，现在普遍采用受阻胺类化合物如 3，3’-二氯-4，4-二氨基二苯基甲烷。作为 PUR 扩链剂使用的醇胺类化合物具有羟基和氨基两个不同的官能团，能对异氰酸酯反应产生影响。羟基与—NCO 反应，扩链生成氨基甲酸酯基团；不同取代的氮原子具有不同的碱性，对聚氨酯合成产生一定的催化作用。因此，它们不仅具有扩链交联功能，同时还具有一定的调节功能。目前使用较多的醇胺类扩链剂主要有乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺等。

聚氨酯工业尤其是在聚氨酯泡沫体的制备中，表面活性剂是必不可少的关键助剂之一。表面活性剂的使用，在泡沫体形成的过程中，影响着原料各组分的互溶、乳化，影响着气泡核化、生成、分散以及稳定，对泡沫体的结构，泡孔的大小，开、闭孔率的高低等都有着举足轻重的作用。表面活性剂在聚氨酯泡沫体配方中虽然用量较少，但作用却十分重要。聚氨酯泡沫体用表面活性剂分为非离子型和离子型两大类。在早期的聚酯型聚氨酯泡沫体的生产中，常使用磺酸基表面活性剂，如磺化蓖麻油醇酸酯和烷基磺酸盐、脂肪酸等，目前，聚氨酯工业种广泛使用的是硅烷类聚合物，其主要结构为聚硅氧烷-聚氧化烯烃醚嵌段共聚物。

6.3 软质聚氨酯泡沫塑料

聚氨酯材料性能优异，用途广泛，制品种类多，其中尤以聚氨酯泡沫塑料的用途最广。目前全球聚氨酯泡沫塑料的需求年均增长率一直保持在 7% 左右。世界聚氨酯总需求量为 700 多万吨，其中美国约 240 万吨，欧洲约 220 万吨，亚太地区约 300 万吨。从消费构成上看，美国和欧洲聚氨酯泡沫塑料均以软泡为主，分别占 60% 和 57%，硬泡则分别占 40% 和 43%。在聚氨酯泡沫塑料制品中，有 60% 以上是软泡。

软质聚氨酯泡沫塑料（简称聚氨酯软泡）是指具有一定弹性的柔软性聚氨酯泡沫塑料，是用量最大的一种聚氨酯产品。聚氨酯软泡的泡孔结构多为开孔的，具有密度低、弹性回复好、吸音、透气、保温等性能，主要用作家具垫材、交通工具座垫材、各种软性衬垫层压复合材料，工业和民用上也把软泡用作过滤材料、隔音材料、防振材料、装饰材料、包装材料及隔热保温材料等。

按软硬程度即耐负荷性能的不同，聚氨酯软泡可分为普通软泡、超柔软泡沫、高承载型软泡、高回弹泡沫等，其中高回弹泡沫、高承载软泡一般用于制造座垫、床垫等。

以采用的多元醇原料分，软质聚氨酯泡沫塑料可分为聚

酯型软泡和聚醚型软泡。最早的软质聚氨酯泡沫塑料是用聚酯多元醇和65/35－TDI通过箱式发泡工艺生产的。现在，聚酯型软泡产量已经很小，而被弹性更好的聚醚型软泡所代替。目前聚氨酯软泡中有90%是用聚醚多元醇生产的，大部分为通用软泡（块状泡沫）和高回弹软泡、还有小部分特种软泡，如超柔软泡沫塑料、高承载泡沫塑料、亲水性软泡、吸音泡沫塑料和过滤用软泡等。

聚氨酯软泡的生产最早采用预聚体法，即先由聚醚多元醇和过量的TDI反应，制成含有游离NCO基的预聚体，然后再与水、催化剂、稳定剂等混合制成泡沫塑料。预聚法生产流程长，成本高，仅在一些特殊产品的生产中采用。后来开发了催化活性高的三亚乙基二胺作为发泡催化剂，并结合采用有机硅表面活性剂配方，开发了“一步法”工艺技术。目前普通聚氨酯软泡几乎部是用一步法生产，即各种物料通过计量直接进人混合头混合，一步制造泡沫塑料。依其生产方式的不同，可分为连续式和间歇式。

按生产工艺，聚氨酯软泡又可分为块状泡沫及模塑软泡，前者通过连续法工艺生产的大体积泡沫再切割成所需形状的泡沫制品，而模塑软泡一般为间隙法生产，原料直接在模具中发泡成形，即制成所带形状的泡沫制品。模塑泡沫按熟化方式分，又分冷模塑法和热模塑法。两种模塑法工艺的加工和计量方法基本一致，只是模具备类和操作方法上有所不同。表2.2-157～表2.2-159分别给出了热塑性及冷熟化模塑泡沫塑料的性能、聚合物多元醇用量对模塑泡沫性能的影响以及典型的热模塑软泡基本配方及性能。

表2.2-157 热塑性及冷熟化模塑泡沫塑料的性能比较

项目	热模塑泡沫	冷模塑泡沫	项目	热模塑泡沫	冷模塑泡沫
设备和模具投资	高	低	泡沫物料流动性	好	稍差
生产周期/min	20～30	5～10	舒适性	较好	更好
生产能耗	高	低	耐久性	较好	优
原料成本	低	较高	综合物性	较好	优
产品成本	低	较高			

表2.2-158 聚合物多元醇用量对模塑泡沫性能的影响

聚合物多元醇用量	20	40	50	60	80
芯密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.046 8	0.046	0.053 2	0.048 9	0.049 2
25%压陷硬度/N	112	158	200	260	262
65%压陷硬度/N	368	438	592	751	866
伸长率/%	140	140	110	120	100
回弹率/%	63	61	64	62	60

表2.2-159 典型的热模塑软泡基本配方及性能

配方（质量配比）/份		泡沫物理性能	
聚醚三醇	100	芯密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.028～0.042
水	2.5～4.0	25%压陷强度/kPa	2.2～7.0
叔胺催化剂	0.2～0.4	65%压陷强度/kPa	5.0～22.0
辛酸亚锡	0.1～0.2	拉伸强度/kPa	100～180
泡沫稳定剂	0.6～1.5	伸长率/%	100～400
TDI指数	95～110	撕裂强度/$N\cdot m^{-1}$	200～500
		回弹率/%	35～45
		50%压缩变定/%	2.5～6.5

块状成形法生产软泡聚氨酯一般以聚醚多元醇为原料，相对分子质量在1 000～3 000之间，多异氰酸酯与多元醇的比例为80:20或65:35，催化剂主要使用辛酸亚锡、三乙烯二胺、*N*-烷基吗琳和二甲基醇胺等。发泡剂主要使用水（与TDI反应放出二氧化碳气体），但在生产低密度软泡聚氨酯时，一般还要加入二氯甲烷和F11等作为物理发泡剂。而热模塑法生产聚氨酯泡沫硬制品，一般常用相对分子质量为5 000的高活性聚醚和TDI反应，其他助剂和原料与块状成形法工艺相同。表2.2-160、表2.2-161为两种软质块状聚氨酯泡沫塑料的配方与性能。

表2.2-160 块状软质泡沫的配方与性能

配方（质量配比）/份		泡沫物理性能	
聚醚三醇(羟值56)	100	芯密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.022 4
TDI－80	46	25%压陷硬度/N	133
水	3.6	65%压陷硬度/N	254
叔胺催化剂	0.2	抗拉强度/kPa	96
有机锡催化剂	0.4	伸长率/%	220
有机硅匀泡剂	1.0	50%压缩变定/%	6
TDI指数	105	撕裂强度/$N\cdot m^{-1}$	385
		回弹率/%	38

表2.2-161 低密度块状软质泡沫的配方与性能

配方（质量配比）/份		泡沫物理性能	
聚醚三醇（JH－3010T）	100	乳白时间/s	13
水	46	芯密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.017
叔胺催化剂（A33）	3.6	65%压陷硬度/N	130
辛酸亚锡	0.2	抗拉强度/kPa	115
CFC－11	0.4	压缩变定/%	10
有机硅匀泡剂（L－580）	1.0	撕裂强度/$N\cdot m^{-1}$	400
TDI指数	105		

6.4 硬质聚氨酯泡沫塑料

聚氨酯硬质泡沫塑料是指在一定负荷作用下，不发生明显变形，当负荷过大时发生变形后不能恢复到原来形状的泡沫塑料，具有绝热效果好、质量轻、比强度大、耐化学品优良以及隔音效果好等特点，已成为一类重要的合成树脂绝热材料，广泛用于冰箱和冰柜的箱体绝热层、冷库、冷藏车等的绝热材料，建筑物、储罐及管道保温材料，少量用于非绝热场合如仿木材、包装材料等。聚氨酯硬泡在聚氨酯制品中的用量仅次于聚氨酯软泡。

聚氨酯硬泡是由聚醚（或聚酯）多元醇及多异氰酸酯在发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂等助剂的存在下反应制得。原料体系与其他聚氨酯制品有所不同，用于制造聚氨酯硬泡的聚醚通常是高官能度、高羟值（低分子量）聚氧化丙烯多元醇，羟值一般为350～650 mg KOH/g，官能度一般在3～8之间，主要包括甘油聚醚、山梨醇聚醚、季戊四醇聚醚、蔗糖聚醚、淀粉聚醚、胺类聚醚等，通用的硬泡聚醚是以蔗糖及其混合物为起始剂的。异氰酸酯组分以粗MDI（PAPI）为主。

硬泡的催化剂以叔胺为主，特殊场合可使用有机锡催化剂。常用的叔胺催化剂有：*N*，*N*-二甲基环己胺、四甲基亚乙基二胺、四甲基丁二胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺等。二

甲基乙醇胺是催化活性较低的催化剂，但能有效地中和原料，特别是粗 MDI 中微量酸性物质，以保护碱性较弱而催化活性较强的催化剂，如三亚乙基二胺。这样，当原料的酸性强弱稍有变化时，这两种催化剂并用能有效地保持发泡过程中的上升和凝固时间稳定，从而确保生产操作的稳定性。硬质聚氨酯泡沫塑料生产过程中，常常用两种或两种以上催化剂，以调节链增长速度与交联速度间的平衡。

另外，根据聚氨酯硬泡制品的不同用途要求与需要，还可在配方中加入阻燃剂、开孔剂、发烟抑制剂、防老剂、防霉剂、增韧剂、增强剂等助剂。例如，用于建筑、交通工具等领域的硬泡，需添加阻燃剂与发烟抑制剂，以提高硬泡制品的耐火性能。用作过滤材料、吸音材料、可热成形硬泡、真空隔热板材或植物栽培材料等硬泡，需添加开孔剂以提高制品开孔率。

聚氨酯硬泡可根据使用要求，通过改变配方，调整原料规格，制备不同密度、硬度、耐热性能、阻燃性能的硬泡制品。硬质泡沫塑料的密度可在很大范围变化，可低至10 kg/m³，高至到几乎实心体的 1 100 kg/m³ 左右。低密度聚氨酯硬泡主要用于保温，大部分聚氨酯硬泡的密度在 28 ~ 50 kg/m³ 范围。聚氨酯硬泡在一定负荷下不发生明显变形，而当负荷加大到一定程度后发生的变形不能恢复。多数硬泡制品为闭孔泡孔结构，这些特征和软泡明显不同。

聚氨酯硬泡在建筑、石油化工、冷藏、造船、车辆、航空、机械、仪表等工业部门广泛地用作绝热材料和结构材料，其中最主要的应用领域为：用作冰箱、冷柜、冷藏集装箱、冷库等的保温层材料，石油输送管道及热水输送管道保温层，建筑墙壁及屋顶保温层、保温夹心板等。美国硬泡聚氨酯在建筑业的应用占 55%，制冷设备占 17.6%，工业绝热设备占 9.6%；包装和运输业分别占 7.6% 和 5.2%；另外，聚异氰脲酸酯泡沫塑料具有较好的阻燃性能，在建筑业得到了广泛应用。而在欧洲，聚氨酯硬质发泡材料在建筑领域的应用更多一些。

硬泡所用发泡剂包括 CFC 发泡剂、HCFC 和 HFC 发泡剂、戊烷发泡剂和水等，几种发泡剂对泡沫塑料制品的性能也有所影响。近年来，由于 CFC 的禁用，其替用品的研究和工业应用得到了长足的发展。

用于聚氨酯硬泡配方的泡沫稳定剂一般是聚二甲基硅氧烷与聚氧化烯烃的嵌段共聚物，目前大多数泡沫稳定剂以 Si-C 型为主。应用于硬泡的有机硅稳定剂，除了起到泡沫稳定、均化作用外，还要提高泡孔的闭孔率。

6.5 聚氨酯弹性体

聚氨酯弹性体又称聚氨酯橡胶，属于特种合成橡胶，是一类在分子链上含有较多氨基甲酸酯基团（—NHCOO—）的弹性聚合物材料。聚氨酯弹性体通常以低聚物多元醇、多异氰酸酯、扩链剂、交联剂和少量助剂为原料制得。

从分子结构看，聚氨酯弹性体是嵌段聚合物，一般由低聚物多元醇柔性长链构成软段，以二异氰酸酯及扩链剂构成硬段，硬段和硬段交替排列，形成重复结构单元。除含有氨酯基团外，聚氨酯弹性体中还含有醚、酯或及脲基团。由于大量极性基团的存在，聚氨酯分子内及分子间可形成氢键，软段和硬段可形成微相区并产小微观相分离。即使是线性聚氨酯也可通过氢键而形成物理交联。这些结构特点使得聚氨酯弹性体具有优异的耐磨性和韧性，以”耐磨橡胶”著称。并且由于聚氨酯的原料种类多，可调节原料的品种及配比合成同性能范围的制品，使得聚氨酯弹性体适合于许多应用领域。聚氨酯弹性体的产量在聚氨酯制品所占比重虽然不大，但其品种之繁多、应用领域之广泛都是其他材料所不能比拟的。

聚氨酯弹性体具有优良的综合性能，模量介于一般橡胶和塑料之间，具有较高的强度和弹性，可在较宽的硬度范围内保持较高的弹性；在相同硬度下，比其他弹性体承载能力高；优异的耐磨性，其耐磨性是天然橡胶的 2 ~ 10 倍；耐油脂及耐化学品性优良；芳香族聚氨酯耐辐射；耐氧性和耐臭氧性能优良；耐疲劳性及抗振动性好，适于高频挠曲应用；抗冲击性高；低温柔顺性好；一般无需增塑剂可达到所需的低硬度，因而无增塑剂迁移带来的问题；普通聚氨酯不能在 100℃以上使用，但采用特殊的配方可耐 140℃高温；模塑和加工成本低。

聚氨酯弹性体的品种繁多，按低聚物多元醇原料分，聚氨酯弹性体可分为聚酯型、聚醚型、聚烯烃型、聚碳酸酯型等，聚醚型中根据具体品种又可分聚四氢呋喃型、聚氧化丙烯型等；根据所用二异氰酸酯的不同，可分为脂肪族和芳香族弹性体，又包括 TDI 型、MDI 型、IPDI 型、NDI 型等类型。常规聚氨酯弹性体以聚酯型、聚醚型、TDI 型及 MDI 型为主，扩链剂主要有二元醇和二元胺两类。二元胺扩链得到的聚氨酯弹性体严格地讲是聚氨酯-脲弹性体。

从制造工艺看，传统上把聚氨酯弹性体分为浇铸型、热塑型、混炼型三大类，都可采用预聚法和一步法合成。近年来的一些新工艺制备的制品产量已超过某些传统类型，如反应注射成形（RIM）工艺生产实心及微孔聚氨酯弹性体已成为一个重要的类别。

浇铸型聚氨酯弹性体即通过浇铸工艺，由液体树脂浇铸并反应成形而生产的聚氨酯弹性体。在聚氨酯弹性体产品中，以浇铸型聚氨酯弹型体产量最大，是目前聚氨酯弹性体中最主要的类型。这是因为，以液体原料浇铸或注射到制品模具中反应而固化成形，可直接制得很厚体积的聚氨酯橡胶制品及形状复杂的制品；制品综合性能好；可以调节原料的配方组成及用量，获得不同硬度的制品，性能可变范围大；对简单的手工浇铸，设备投资小，加工方便；可制造小批量的或单件的制品原型，灵活性好。随着反应注射成形（RIM）技术的出现，浇铸弹性体生产效率得到大幅度提高。浇铸型聚氨酯的制备成形工艺有一步法、预聚体法和半预聚体法 3 种。浇铸型聚氨酯多采用芳香族二胺为扩链剂。

对于相同的配方，采用不同的合成方法得到的弹性体性能也有所不同，例如由 PTMEG、TDI 及 DADMT为原料，按 2.0:3.2:1.2 的物质的量之比，以 3 种不同的工艺制备的聚氨酯性能如表 2.2-162 所示。一般来说，由预聚物法制得的弹性体性能最好，一步法最差。

表 2.2-162 不同合成方法对聚氨酯弹性体性能的影响

制备方法	邵氏硬度 A	拉伸强度/MPa	撕裂强度/kN·m⁻¹	伸长率/%
预聚法	78	30.4	87	550
半预聚法	76	29.5	85	540
一步法	78	17.4	64	500

弹性体的性能也受到混合温度和固化条件的影响。适当提高熟化反应温度有利于制品的力学性能，但有时也可能来不及浇铸和使搅拌带入的气体逸出，但温度高于 120℃时，往往又使弹性体性能下降。所以混合温度一般以 80 ~ 120℃为佳。熟化条件对弹性体性能也有较大的影响，对于相同的浇铸型弹性体体系，适当延长后熟化时间及稍微提高温度可改善性能，固化温度一般控制在 100 ~ 120℃。液态芳香族二

胺DADMT与TDI-PTMEG预聚体生产浇铸弹性体时在100℃后熟化16 h，可得到良好的性能，见表2.2-163。

表2.2-163 熟化温度与弹性体性能的关系

性能	后熟化时间/h×温度/℃		
	2×100	16×100	16×130
邵氏硬度A	88	88	88
拉伸强度/MPa	33.7	49.2	60.1
伸长率/%	500	410	515
100%定伸应力/MPa	7.1	7.9	7.9
300%定伸应力/MPa	12.3	13.7	12.4
C型撕裂强度/kN·m^{-1}	59.5	64.8	90.2
撕裂强度/kN·m^{-1}	14.2	15.4	21.0
压缩永久变形/%	34	33	27
回弹率/%	47	45	44

热塑性聚氨酯弹性体（TPU）是由纯MDI与线型聚醚或聚酯二元醇、低分子量扩链剂二元醇，以一步法或两步法反应制得的基本属于线性结构的聚合物。其粒料可采用热塑性塑料通用加工方式，如挤出成形、注射成形、压延成形等工艺进行加工成形，适用于大批量生产小型制件，可生产具有高强度、高耐磨性和耐候性等各种复杂零部件。邵氏硬度D50～60的聚酯型TPU可生产振动器衬里和轴承，软质的聚酯型TPU可用作软性连接件、调速带和密封件、保险杠外层等。邵氏D60的材料可用制造齿轮、轴承、液压系统的鼓膜；在纺织机中作高速纺织清棉机及绕线筒定中心轴衬套，也可用于机械设备的面磨辊以及采矿业中作重负荷分离筛。TPU还广泛用于胶管和电缆套、足球鞋和其他运动鞋的模压底、妇女鞋和滑雪靴的耐磨模塑后跟等。

混炼型聚氨酯弹性体可以采用通用橡胶加工设备进行加工，首先获得了工业生产和广泛使用，但由于聚氨酯本身的特性又决定了其在硫化时不能直接采用蒸汽加热，生产成本较高。其制品的物理性能比浇铸型和热塑型聚氨酯弹性体差，硬度难以在宽广的范围内任意改变。

混炼型聚氨酯弹性体的合成方法有预聚物法和一步法两种。一步法的工艺过程简单且有利于连续化生产，其产品的质量稳定，生产的成本泡较低，因而正逐步取代预聚物法。聚氨酯混炼胶主要用来生产浇铸体系不适合做的制品，如一些薄壁和薄膜制品。

6.6 聚氨酯技术进展

近年来世界聚氨酯基本原料和制品生产以及应用技术也进展很快，环保、节能、回收利用和发展可再生性资源等是聚氨酯技术发展总趋势，主要的技术进展包括适应CFC替代的软质聚氨酯泡沫物理发泡剂和发泡工艺的发展、硬泡物理发泡剂替代的发展、双金属催化剂制高相对分子质量低不饱和度聚醚多元醇以及环氧丙烷及1，4-丁二醇制备新技术等。

适应CFC替代的软质聚氨酯泡沫物理发泡剂和发泡工艺的进展。大块聚氨酯软泡物理发泡剂目前已基本上由二氯甲烷代替了CFC，但二氯甲烷仍对臭氧层有破坏作用，最终仍将被取代。最近欧、美已开发出不用二氯甲烷的大块软泡工艺技术，具体情况如表2.2-164所示。

表2.2-164 不用二氯甲烷辅助发泡剂的大块软泡工艺开发情况

新工艺	液体 CO_2 发泡	变压发泡	强制冷却发泡
代表性开发公司	NovaFlex：Hennecke Co-2：Beamech Car-Dio：Cannon-Viking	Prefoam Reticel：Beamech	Enviro-cure General-oam Corp Rapid Cure：Cannon-Viking
工艺原理	液体 CO_2 作辅助发泡剂	耐压容器中变压（减压）发泡	醇水发泡，强制冷却
特点	ABA（辅助发泡剂）替代技术，现有设备上附加装置	不用ABA，物性安定性好，作业环境优	不用ABA，现有设备上附加装置，熟化时间可缩短
缺点	不能用POP和填料	设备投资大	有火灾微纤，泡沫压缩变定变差
工艺特点	混合液要求均匀混合吐出	在耐压容器中进行隔离操作	要通风良好，冷却设备能力要大
应用情况	欧美有几十套装置，日本有一套	欧美有数套装置	美国有数套装置

注：液体 CO_2 发泡工艺中 CO_2 的ODP为零，GWP0.00025，可为化学工厂的副产物低价制得，是无环境负担的优秀生产体系。

硬泡物理发泡剂替代进展。根据蒙特利尔协议及随后的修正条款，目前替代CFC-11的过渡性发泡剂HCFC-141b在发展中国家可用到2040年，但发达国家如美国、欧盟、日本等在2003～2004年就要被禁用。因此发达国家非常重视研究开发零ODP及GWP很小的最终替代CFC-11的发泡剂。目前开发的几种零ODP硬泡发泡剂与HCFC-141b比较示于表2.2-165。

表2.2-165 目前几种零ODP硬泡发泡剂与HCFC-141b的比较

项目	HCFC-141b	HFC-134a	HFC-245fa	HFC-365mfc	HFC-365/277	正戊烷	环戊烷	CO_2
相对分子量	117		134	148		72.1	70.1	44
沸点/℃	32.2	-26.5	15.3	40.2	24	36.1	49.7	-78
蒸气热导率（25℃）/mW·（m·K）$^{-1}$	10.1	13.6	12.2	10.6	11.1～11.6	15.0	12.1	16.3
闪点/℃	无	不适用	无	-25	无	-40	-37	无
ODP	0.11	0	0	0	0	0	0	0
GWP（以F11为1）	0.145		0.205	0.21		<0.01	<0.01	<0.000 25
（以 CO_2 为1）	600		820	840		11	11	1

上述几种零 ODP 发泡剂中，HFC-134a 是已商业化的产品，但因其为气态，且在聚醚多元醇中溶解度较低，不好应用。美国看好HFC-245fa，Honeywell Fluorine Products公司已开始提供半商业化产品。欧洲看好 HFC-365mfc，特别HFC-365mfc是液态的发泡剂，它和HFC-227ea（七氟丙烷）以87:13 比例的混合物沸点为 24℃，同时又无闪点，被认为是HCFC-141b最佳替代物。另外据称采用HFC-365/227的优点还有用量较低，在硬泡配方中其与化学发泡剂水的比例为30% ~ 50%，而 HFC-141b 为 50% ~ 70%；此外采用HFC-365/227也不像HCFC-141b配方那样要求较高羟值或较高R值和特殊的表面活性剂。

烃类发泡剂价廉，易得，GWP值小，但易燃，应用复杂，热导率较大。至于CO_2作为硬泡的物理发泡剂只用于对绝热性要求较低或不要求的产品。

双金属催化剂制高相对分子质量低不饱和度聚醚多元醇。以双金属催化剂制高相对分子质量低不饱和度聚醚多元醇技术几年前已由原LYONDELL公司工业化。此技术生产的聚醚多元醇不仅性能好（不饱和度很低，相对分子质量分布窄，黏度低，相对分子质量可以很高），可改进原应用领域产品性能，而且还可用于弹性体替代价高的四氢呋喃聚醚多元醇，以及用于低模量高伸长密封剂等新用途。同时此技术生产效率很高，间歇法可提高 1 倍，连续法将达 4 倍。据称BAYER将逐步用此法改造其全世界的聚醚多元醇装置。

环氧丙烷及 1，4-丁二醇制备新技术。传统环氧丙烷生产技术是氯醇法、乙苯或异丁烷等和丙烯共氧化法。氯醇法设备腐蚀和三废处理问题很大，共氧化法有大量副产物联产平衡问题。近年来国外研究开发了丙烯过氧化氢直接氧化法制环氧丙烷，无副产物和无污染，有很好发展前景。

1，4-丁二醇是聚氨酯工业的重要基础原料，用于聚酯多元醇制备，扩链剂及四氢呋喃聚醚多元醇的制造等。世界2000 年需求 64 万吨，估计 2005 年达 95 万吨。传统的生产路线有Reppe法（乙炔、甲醛、氢为原料），三菱化成法（丁二烯、醋酸、氢为原料）以及Huntsnan法（丁烷，MMA 等），近年来研究开发了以环氧丙烷和丙烯为原料的Lyondell法和台湾大连法，Lyondell法是首先将环氧丙烷异构化成烯丙醇，然后烯丙醇碳基化为 4-羟基丁醛，然后再加氢生成 1，4-丁二醇。

6.7 牌号与性能

表 2.2-166 ~ 表 2.2-168 给出了部分厂家多元醇、异氰酸酯和聚氨酯弹性体的特性与用途。

表 2.2-166 多元醇

厂家	商品名	牌号	特性与用途
金陵石油化工二厂	聚醚多元醇	N204、N210、N220 N330 N635、N635S ZS1406、ZS1411	适合弹性体、涂料、胶黏剂、化学灌浆材料 适合软泡沫塑料 适合硬泡沫塑料 适合软泡沫塑料
浙江太平洋化学有限公司	聚醚多元醇	360、490、640 2110、2120 3010、4701	适合硬泡沫塑料 适合弹性体和胶黏剂 适合软泡沫塑料
锦西化工总厂	聚醚多元醇	JH230、JH820 JH450S、JH452SA JH3031、JH3030	软质模塑泡沫，适合汽车垫、内装材料 硬质泡沫，适合电冰箱、冷藏库、保温筒等 适于软质块状泡沫
德国拜耳公司		2200、2300 2411 3900 B611、B631 DD3063	聚醚，适于硬质泡沫体 聚醚，适于软质模塑制品 聚醚，适于软质泡沫体 聚醚多元醇，适于整皮硬质泡沫体 聚醚多元醇，适于高弹性软质泡沫体
美国阿科化学公司	Arcol 聚醚多元醇	1010、1020、1040 1263、1272 1363、1372 1471、1483 3544、3602 3700 3770 3 613	聚醚多元醇，适于弹性体、涂料、胶黏剂及预聚物 高活性多元醇，预改性异氰酸酯配合成预聚合物多元醇混合应用于生产高弹性泡沫塑料 高分子活性三醇、适合高弹性模量泡沫 高活性聚醚三醇，适合热模塑泡沫 适于硬质泡沫塑料 卤代多元醇适于聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫 芳香族胺基聚醚多元醇，用于喷涂、包装及连续层合泡沫塑料 适于软性泡沫塑料，如家具、汽车等
美国道化学公司	Voranol 聚醚多元醇	V2120 V2140	聚醚二醇，羟值 56，用于弹性体、涂料、胶黏剂以及预聚物 高分子量聚醚二醇，羟值 28，用于软、较高伸长率的弹性体及预聚物

续表 2.2-166

厂家	商品名	牌号	特性与用途
美国道化学公司	Voranol 聚醚多元醇	V2471	高活性聚醚三醇，羟值 36，用作传统和层压制品的半硬质泡沫塑料及弹性体
		V3935	聚醚二醇，羟值 31，用于热模塑泡沫
		V4701	高活性高分子量聚醚三醇，羟值 36，适于软质高弹性模塑泡沫塑料
		V3010	聚醚三醇，羟值 56，适于普通软质泡沫塑料
		V3137	Maxfoam 聚醚多元醇，羟值 54
		V490	聚醚多元醇，羟值 490，适于硬质泡沫塑料

表 2.2-167 异氰酸酯

厂家	商品名	牌号	特性与用途
烟台合成革厂	MDI/PAPI	C－MDI，MR	聚合 MDI，适于硬质、半硬质、自结皮泡沫塑料，也可用于胶黏剂、涂料和化学灌浆材料
		MT145	野花 MDI，适于 RIM 和 RRIM，也可用于泡沫塑料，微孔弹性体、涂料和胶黏剂，提高制品稳定性
		MT－A，MT－B	纯 MDI，适于聚氨酯弹性体、人造革、弹性纤维、鞋底用原液、胶黏剂和涂料
德国拜耳公司	Desmodur 异氰酸酯	44P90、44V10	适于整皮硬质泡沫
		44V20、44V10	适于硬泡和弹性体
		CD	适于整皮泡沫和弹性体
		T65、T80	适于软质泡沫体

表 2.2-168 聚氨酯弹性体

厂家	商品名	牌号	特性与用途
德国 BASF 公司	Lupranat、Elastofoam PUR	T80、Elastoflex W	软化型，超柔性，开孔结构，抗振性好，耐疲劳，适于汽车工业泡沫垫、扶手等
		M20、Elastoflex EM	板刚硬型，耐振、吸能、隔声，适于汽车工业硬型，闭孔结构，防水，自黏性，可现场成形，适于汽车绝缘品和隔热品
		Elastolit R	多孔弹性体，高低温下保持柔性，吸能、坚韧，适于汽车工业减震器和其它保险装置，仪表盘、韧性件、塑料件等
		Elastofoam I	表面坚韧，孔细密，适于汽车工业转向轮和变速杆外罩等热塑性弹性体，耐水性好，低温弹性好，抗撕裂，耐磨，适于机械工业的风箱、连轴器和密封件
		Elastofoam C	半成品料，微孔弹性体，高弹性，抗振性好，适于机械起重机开关、吸振器、保险杠等
德国拜耳公司	Bayflex	25T	聚氨酯鞋底料，采用多元醇和异氰酸酯二液体组分，适于生产以聚醚为主的软质鞋底
		50T	PU 鞋底料，采用多元醇和异氰酸酯二液体组分，适于生产以聚醚为主的软质鞋底
		50S	PU 鞋底料，采用多元醇和异氰酸酯二液体组分，适于生产以聚酯为主的软质鞋底
		60S	PU 鞋底料，采用多元醇和异氰酸酯二液体组分，适于各种以聚酯为主的软质鞋底
		60E	PU 鞋底料，适于各种软质运动鞋、工作鞋、皮鞋
		60L	PU 鞋底料，适于各种软质运动鞋、工作鞋、皮鞋

编写：杨　伟（四川大学）
左　敏（四川大学）
陈　俊（四川大学）

第3章 工 程 塑 料

1 聚酰胺

聚酰胺（PA）俗称尼龙，在中国用作纤维时称为锦纶，是指高分子链上具有酰胺基（—CONH—）重复结构单元的聚合物，是历史悠久、用途广泛、产量最大的通用工程塑料。近年来，除尼龙6和尼龙66等主要品种稳步增长外，由于汽车和电子电器等行业的发展，尼龙11、尼龙12、尼龙46和一些芳香族聚酰胺被作为特殊应用，其重要性也正在增加。

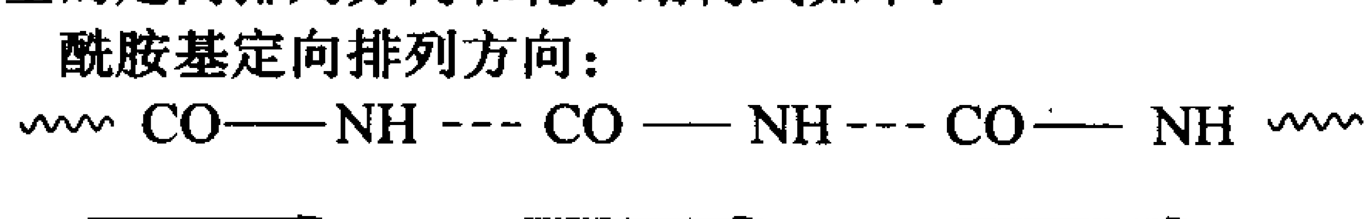
1.1 结构与性能

1.1.1 聚酰胺的结构特征

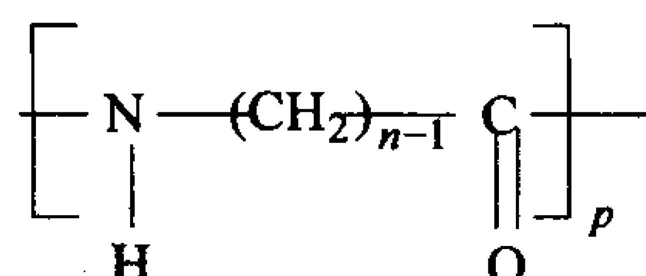
按照酰胺基的定向排列方向和基本结构，聚酰胺分为以下两种类型。

第一种是 ω－氨基酸或是其内酰胺合成的聚酰胺，其酰胺基的定向排列方向和化学结构式如下：

酰胺基定向排列方向：

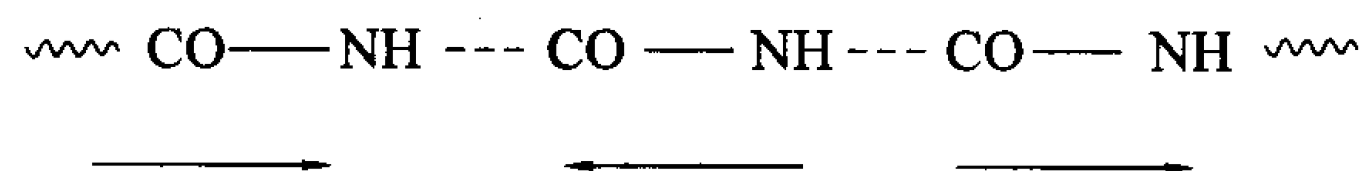


化学结构式：

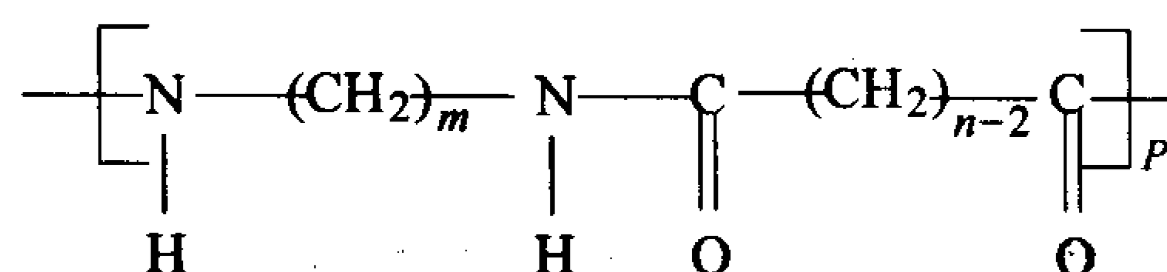


第二种是由二元胺和二元酸合成的聚酰胺，酰胺基的定向排列方向和化学结构式如下。

酰胺基定向排列方向：



化学结构式：



以上两种类型的聚酰胺任一单体可以用环烷基、芳基取代，可以是一种单体被取代，也可以是全部单体被取代。即聚酰胺的品种按上述原则，有多种组合，但是，它们的结构都有一个共同的特征，就是都含有极性酰胺基（—CO—NH—），其中的—NH—基能和—C═O基形成氢键，氢键形成多少和强弱是由其组成、酰胺基浓度和立体化学结构决定的。

科学家用实验证明了聚酰胺大分子中的酰胺键与酰胺键之间有较大的凝聚力（67.7 kJ/kmol），聚酰胺分子主链之间又能形成氢键，这样，使大分子链排列较规整。但是也有一部分非结晶性的聚酰胺存在，这部分非结晶性的聚酰胺分子链中的酰胺基与水分子配位，即具有吸水性。聚酰胺分子链结构的另一特征是具有对称性结构，对称性越高，越易结晶。在聚酰胺分子链结构中还含有亚甲基（$—CH_2—$）、脂环基和芳基，他们的存在是影响聚酰胺柔顺性、刚性、耐热性等性能的重要因素。聚酰胺分子链末端还有氨基和羧基存在，在高温下有一定的化学反应。

1.1.2 聚酰胺分子链结构与结晶性的关系

聚酰胺是典型的结晶高聚物，结晶聚酰胺的内部结构分

表 2.3-1 部分聚酰胺的化学结构和结晶度

聚酰胺名称	化学结构式	结晶度/%
PA6	$\left[\mathrm{NH-(CH_2)_5-CO} \right]_n$	20～30
PA66	$\left[\mathrm{NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO} \right]_n$	30～35
PA46	$\left[\mathrm{NH-(CH_2)_4-NH-CO-(CH_2)_4-CO} \right]_n$	40～45
透明尼龙	$\left[\mathrm{NH-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-NH-CO-C_6H_4-CO} \right]_n$	无定形

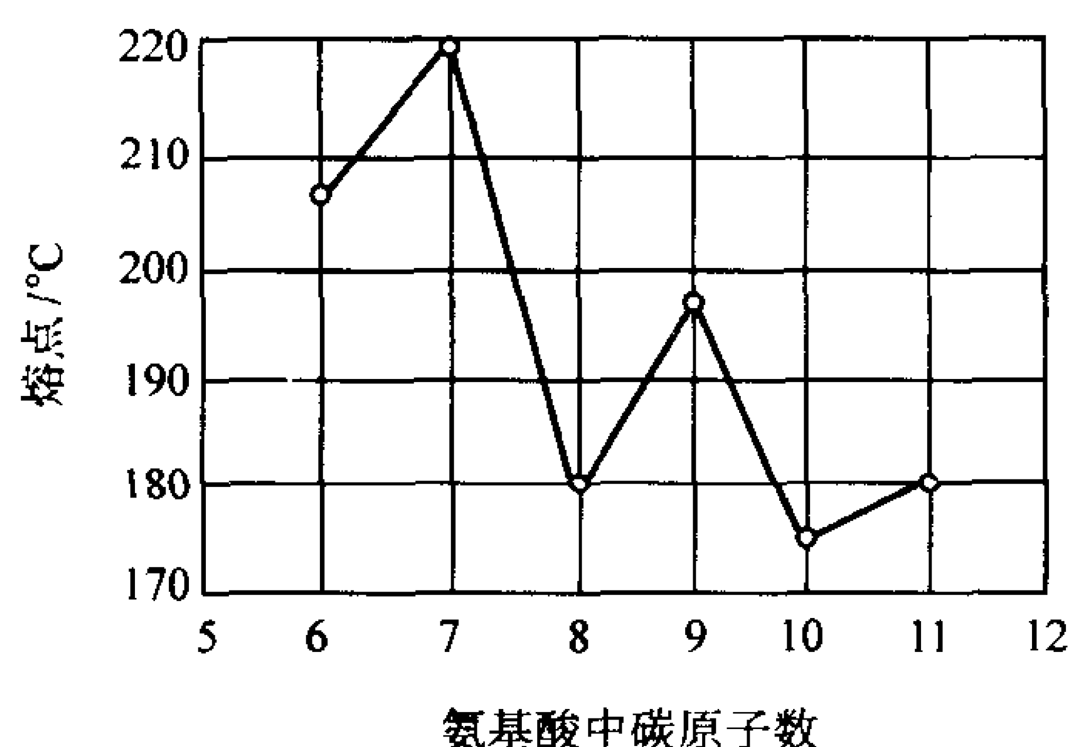


图 2.3-1　聚酰胺熔点与酸中碳原子数的关系

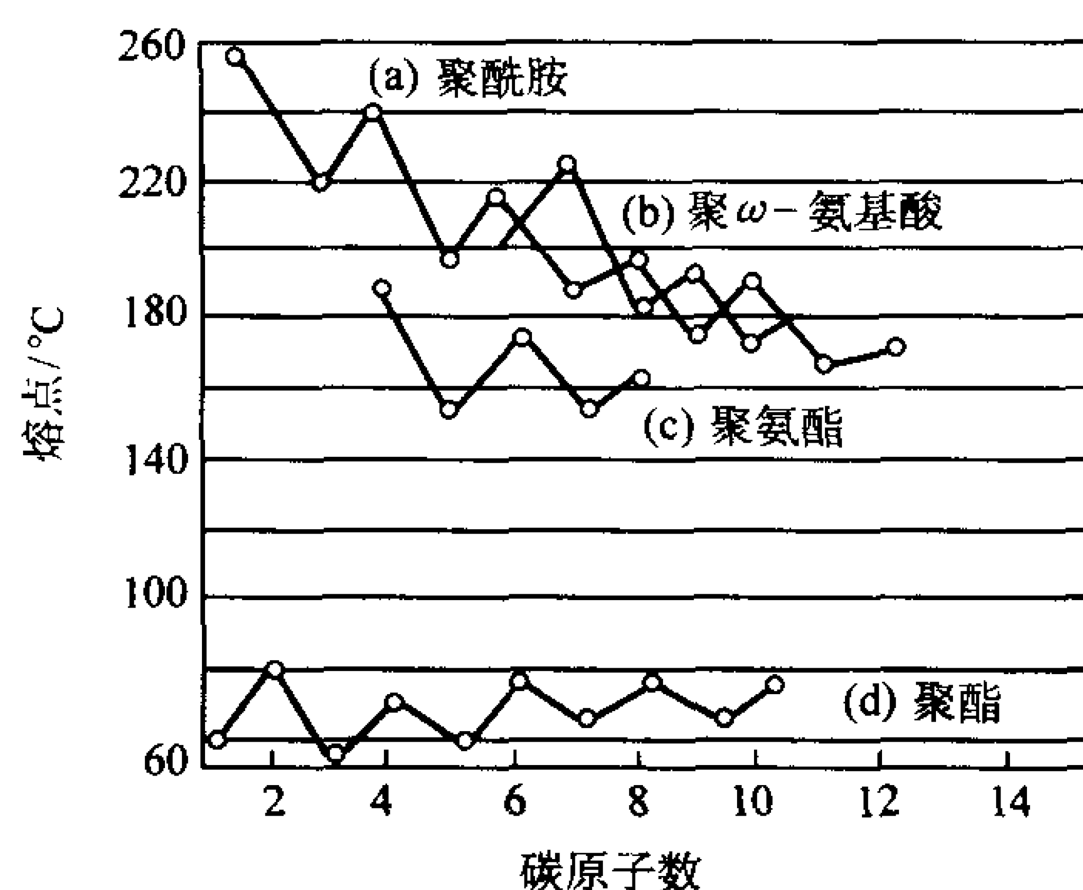


图 2.3-2　极性基团间碳原子数对熔点的影响

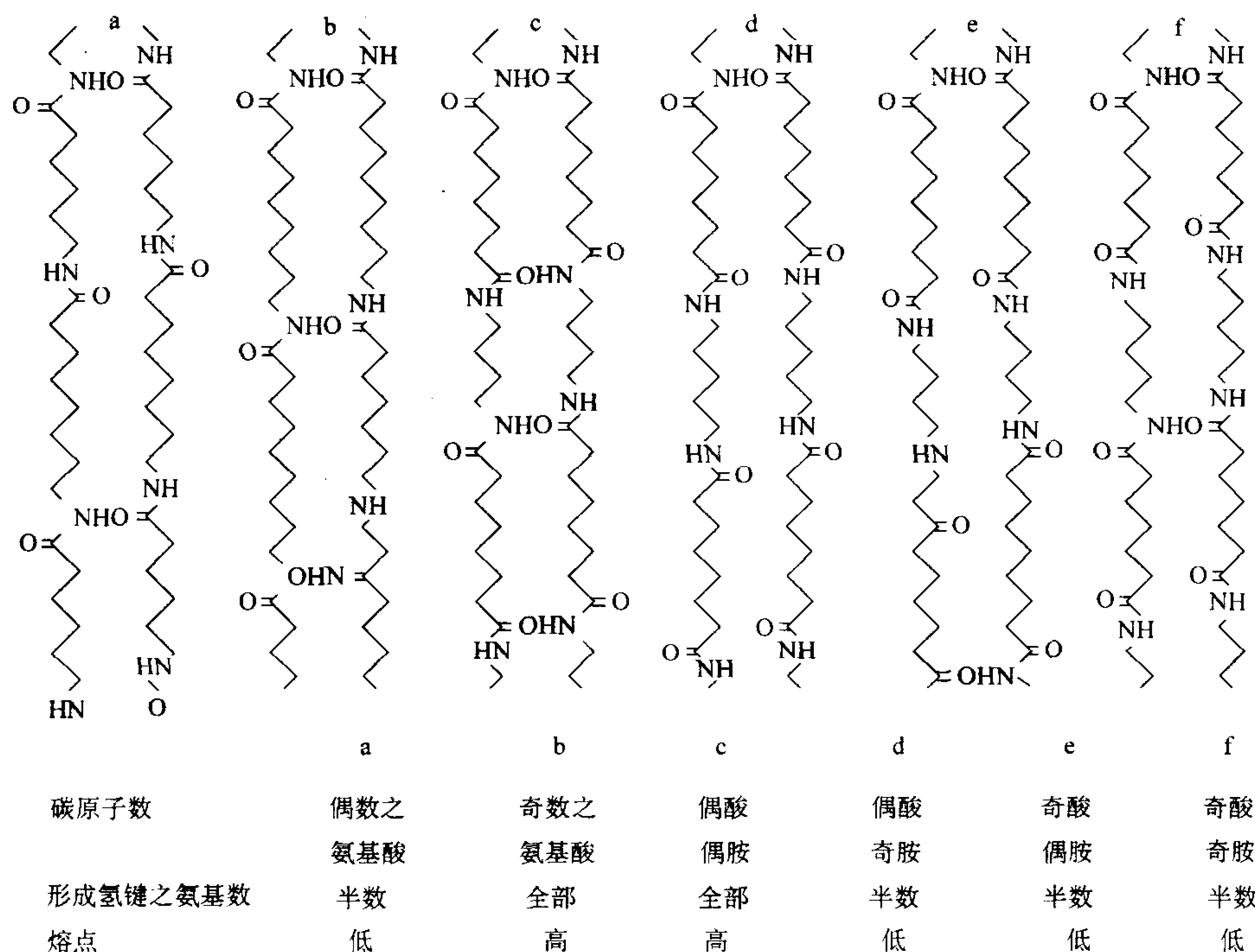


图 2.3-3　锯齿状分子链结构对形成氢键的影响

为结晶区和非结晶区，结晶区所占的质量百分率称为结晶度，对聚酰胺结构的描述必须包括结晶相和非晶相及两相间的相互关系。其分子链结构是影响聚酰胺结晶性的决定因素。影响聚酰胺结晶度的主要因素是：①分子链排列越规整，越容易结晶，结晶度越高。大分子链段之间能形成氢键，有利于分子链排列整齐；②大分子链之间相互作用增大有利于结晶；③大分子链上取代基的空间位阻越小，越有利于结晶；④分子结构越简单，越容易结晶。表 2.3-1 列出部分聚酰胺的化学结构和结晶度。

从表 2.3-1 中可以看出：PA46 的分子链结构中每个酰胺基的两侧都有四个次甲基对称排列，具有较好的规整性，在脂肪族聚酰胺中酰胺基密度最高，因此决定了它的结晶度高，结晶速度快。PA66 的分子链结构的对称性不如 PA46，但比 PA6 好。透明尼龙的分子链引入了三个甲基支链和一个苯环，破坏了分子链结构的对称性和规整性，增大了空间位阻。因此，大大削弱了结晶能力，成为非晶性（无规性）尼龙。影响聚酰胺结晶性的因素还有温度，是否添加成核剂等。

1.1.3　聚酰胺分子链结构与吸水性的关系

酰胺的吸水性是由于非晶部分极性酰胺基（亲水基团）的作用，其大小由它的分子主链段的结构决定。比如，PA6 分子中每两个酰胺基可与三个水分子配位；三个水分子中，一个水分子以强的氢键存在，另两个水分子以松散的结合状态存在。吸水性是随着聚酰胺分子主链段的次甲基的增加而下降，主要原因是极性酰胺基的密度降低，PA46 的酰胺基密度最大，吸水性也最高。另一方面，如果分子主链段中引入芳基或侧链基团等，由于位阻的因素，吸水性也会下降。表 2.3-2 列出聚酰胺的吸水性。

表 2.3-2　聚酰胺的吸水性

聚酰胺名称	PA6	PA66	PA11	PA12	PA46	PA610
吸水性/%	1.5	1.3	0.3	0.25	1.8	0.4
聚酰胺名称	PA612	PA1212	PA1313	PA9T	MAD6	MCXA
吸水性/%	0.4	0.2	0.137～0.175	0.17	0.31	0.2

注：1. 吸水性测定条件为水中，24 h，23℃。
2. MCXA 为 6T/6I（70:30）。

1.1.4 聚酰胺分子链结构与耐热性的关系

聚酰胺是结晶性的高聚物，其分子之间相互作用力大，熔点都较高。其中，分子主链结构对称性越强，酰胺基密度越高，结晶度越大，聚酰胺的熔点越高。对于由氨基酸合成的聚酰胺，其熔点随着分子主链段两相邻—CONH—之间亚甲基的增加，呈锯齿形下降，详见图2.3-1。对于由二元酸和二元胺合成的聚酰胺，随着二元酸或二元胺的亚甲基的增加，其熔点也是呈锯齿形下降，详见图2.3-2。另外，这类高聚物的熔点随着分子主链段重复单元亚甲基的增加，总的变化趋势都是呈锯齿形下降，其原因是聚酰胺分子主链上的酰胺基形成氢键的几率，随着分子主链单元中碳原子数的奇偶而交替变化，或者聚酰胺的结晶结构随着分子主链段单元中碳原子数的奇偶而交替变化，由氨基酸合成的聚酰胺，由二元胺和二元酸合成的聚酰胺的熔点变化规律可见图2.3-3。

在聚酰胺的分子链段中引入环烷基、芳基，使主链的单键减少，削弱了聚酰胺分子的热运动（如转动和振动），同时增加了键能，例如$C_{芳}$—$C_{芳}$是π－π共轭型，$C_{芳}$—NH是π—P共轭型，它们的键能都比$C_{肪}$—$C_{肪}$和$C_{肪}$—NH的键能大，具有很大的刚性。表2.3-3给出了部分PA的分子链结构与熔点的关系。

T_g是聚酰胺耐热性的一个重要指标，大多数脂肪族聚酰胺的T_g都不高，这是由于它们都含有一定数量亚甲基，是饱和单链，高聚物分子链可以围绕单键进行内旋转，因此，分子链容易活动，松弛时间短聚合物比较柔顺。但是，由于大分子主链有极性酰胺基存在，能形成氢键，分子链之间相互有一定作用力，因此，T_g又不是很低。脂肪族聚酰胺的T_g。随着亚甲基的增加，柔顺性相应提高，T_g呈下降趋势。聚酰胺分子链的对称性越高，酰胺基密度越高，高分子链的排列越规整，有利于提高T_g，PA46就是一个例证。在聚酰胺分子链中引入芳环，减少了可以旋转的单键，分子链刚性增加，芳环越多，T_g越高。在聚酰胺分子链中导入大体积的侧链，随着取代基体积增大，分子键内旋转位阻增加，也能提高T_g。

表2.3-3 部分PA的分子结构与熔点T_m的关系

PA分子化学结构	PA名称	T_m/℃
$\text{-[-NH-(CH_2)_5-C(=O)-]-}_n$	PA6	215～221
$\text{-[-NH-(CH_2)_{10}-C(=O)-]-}_n$	PA11	185
$\text{-[-NH-(CH_2)_{11}-C(=O)-]-}_n$	PA12	177
$\text{-[-NH-(CH_2)_4-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-]-}_n$	PA46	295
$\text{-[-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-]-}_n$	PA66	260～265
$\text{-[-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_8-C(=O)-]-}_n$	PA610	215
$\text{-[-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_{10}-C(=O)-]-}_n$	PA612	212
$\text{-[-NH-(CH_2)_{12}-NH-C(=O)-(CH_2)_{10}-C(=O)-]-}_n$	PA1212	184
$\text{-[-NH-(CH_2)_{10}-NH-C(=O)-(CH_2)_{10}-C(=O)-]-}_n$	PA1012	194
$\text{-[-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_6-C(=O)-]-}_n$	PA68	235
$\text{-[-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-]-}_n$	PA6T	350（分解）
$\text{-[-NH-(CH_2)_{10}-NH-C(=O)-(CH_2)_8-C(=O)-]-}_n$	PA1010	200～205

续表 2.3-3

PA 分子化学结构	PA 名称	T_m/℃
$\left[NH-(CH_2)_{10}-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_2-C_6H_4-CH_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\right]_n$		242
$NH-(CH_2)_8-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\Big]_n$	PA810	197
$\left[NHCH_2-C_6H_{10}-CH_2NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\right]_n$		268
$\left[NHCH_2-C_6H_{10}-CH_2NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_6-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\right]_n$		295
$\left[NH-(CH_2)_9-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\right]_n$	PA9T	308
$\left[NH-CH_2-C_6H_4-CH_2-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\right]_n$	MXD6	243
$\left[NH-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\right]_n$	PPTA	570
$\left[NH-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\right]_n$	PMIA	430

1.1.5　聚酰胺分子链结构与力学性能的关系

高分子材料的机械力学性能主要是用拉伸强度、弯曲强度、压缩强度、模量、冲击强度等表示的。在力的作用下，高分子材料的分子之间相互作用的力受到破坏，发生宏观断裂。所谓强度就是指对这种宏观断裂的抵抗能力。影响高分子材料强度的因素很多，如高分子材料本身的结构、杂质、受力条件（温度、湿度、变形速率等）等，其中最本质的、最重要的是高分子材料本身的化学结构。就聚酰胺来说，最重要的特征是分子链中有极性酰胺基存在，分子之间能形成氢键，具有结晶性。也就是说聚酰胺分子链之间的作用力较大，因此强度比较高。随着酰胺基密度的增加、分子链对称性增强和结晶度的提高，其强度也增加；随着聚酰胺分子链中亚甲基的增加，强度逐渐下降，柔顺性提高。在聚酰胺分子链结构中引入芳基，由于键能增加，分子链之间的作用力增加（如范德瓦耳斯力），因此，强度提高。表 2.3-4 列出部分聚酰胺的力学性能。

表 2.3-4　部分聚酰胺的力学性能

名称 \ 性能	拉伸断裂强度/MPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	缺口冲击强度/J·m^{-1}
PA6	75	150	110	2.4	70
PA66	83	60	120	2.9	45
PA46	100	40	144	3.2	90
PA610	60	200	67～88	2.6	56
PA1010	49～59	340	76～80	2.2	52
PA11	55	330	69	1.0	40
PA12	50	350	74	1.1	40～60

续表 2.3-4

名称 \ 性能	拉伸断裂强度/MPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	缺口冲击强度/J·m^{-1}
PAMXD6	101	2.3	162	4.6	19
PA9T	90	20	120	2.6	79
PMIA	100	2.0	150	4.0	28

注：测定标准 ASTM，在干态下测定。

1.2　脂肪族聚酰胺

脂肪族聚酰胺是聚酰胺材料中最主要的一类，其产量和用量也是聚酰胺材料中最多的。脂肪族聚酰胺的主要品种有聚己内酰胺（PA6）、聚己二酰己二胺（PA66）、聚十一内酰胺（PA11）、聚十二内酰胺（PA12）、聚己二酰丁二胺（PA46）、聚葵二酰己二胺（PA610）、聚十二烷酰己二胺（PA612）、聚葵二酰葵二胺（PA1010）和聚十二烷酰十二胺（PA1212）。同时还有单体浇铸聚酰胺（MC 尼龙）和反应注射成形聚酰胺（RIM 尼龙）。

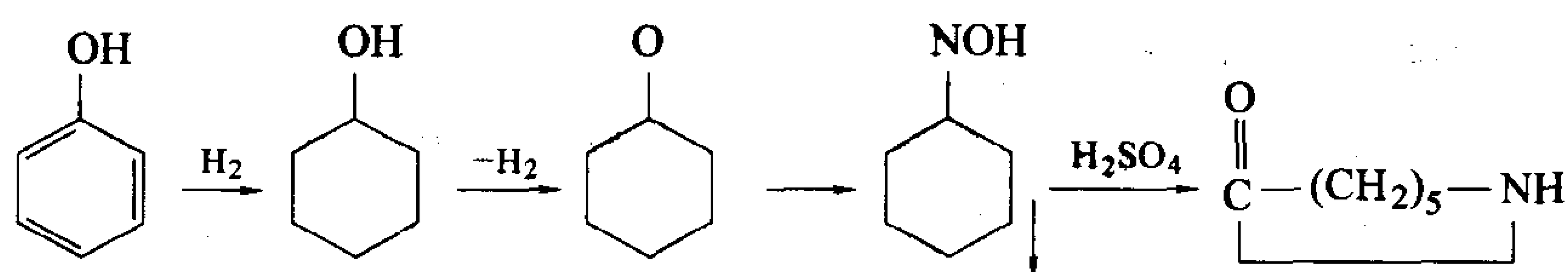
1.2.1　聚己内酰胺

聚己内酰胺又名聚酰胺 6，俗称尼龙 6，缩写为 PA6，由德国 Farben 公司在 1943 年首先实现工业化生产。

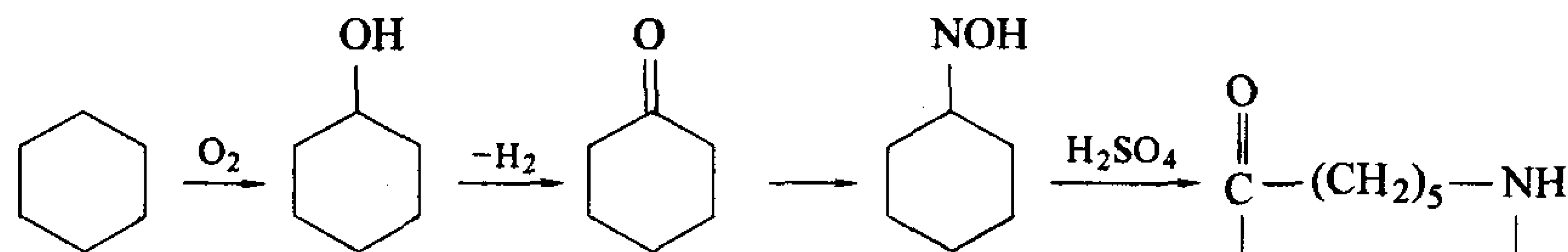
（1）聚己内酰胺的合成

1）单体的制备　合成聚酰胺 6 的单体为己内酰胺，主要制备方法有以下几种。

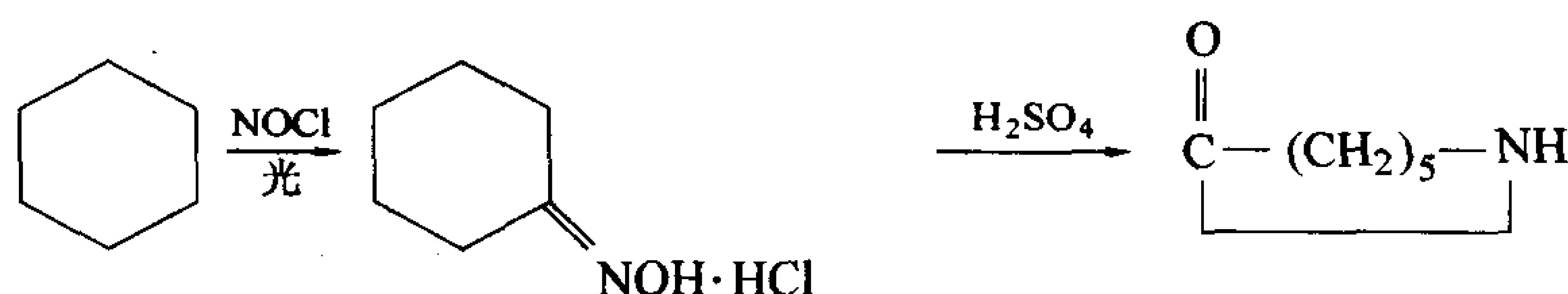
① 苯酚法　由苯酚加氢生成环己醇，再脱氢生成环己酮，肟化生成环己酮肟，环己酮肟在等量的发烟硫酸中转位生成己内酰胺。反应式如下：



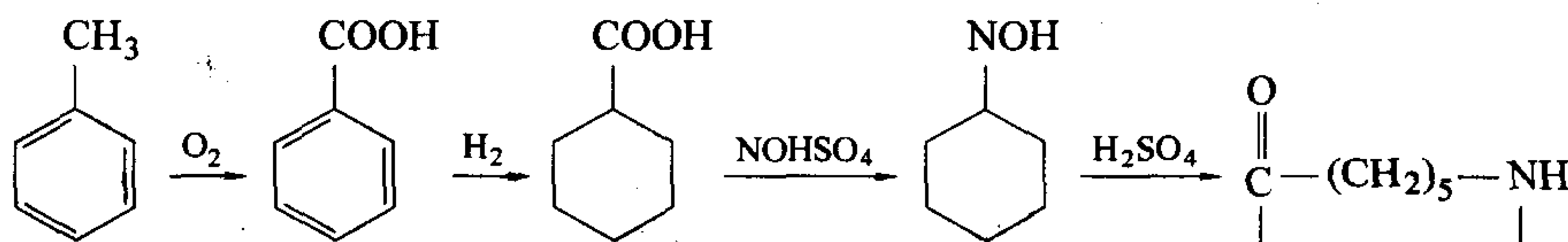
② 环己烷氧化法 环己烷空气氧化生成环己醇与环己酮，经分离后环己醇脱氢生成环己酮，环己酮肟化生成环己酮肟，环己酮肟在等量的发烟硫酸中，转位生成己内酰胺。反应式如下：



③ 光亚硝化法 环己烷在光照下用氯化亚硝酰进行亚硝基化反应生成环己酮肟盐酸盐，然后在硫酸中经转位生成己内酰胺。反应式如下：



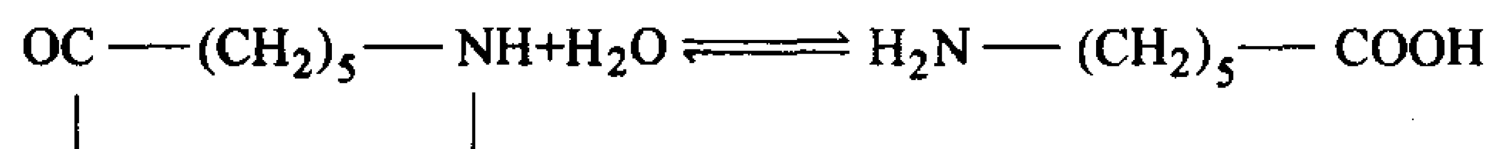
④ 甲苯法 由甲苯氧化制苯甲酸，氢化生成环己甲酸，然后在发烟硫酸存在下与亚硝酰硫酸反应，生成己内酰胺。反应式如下：



2）聚合

己内酰胺单体在高温下水解得氨基己酸，然后在高温下聚合制得尼龙6。反应式如下：

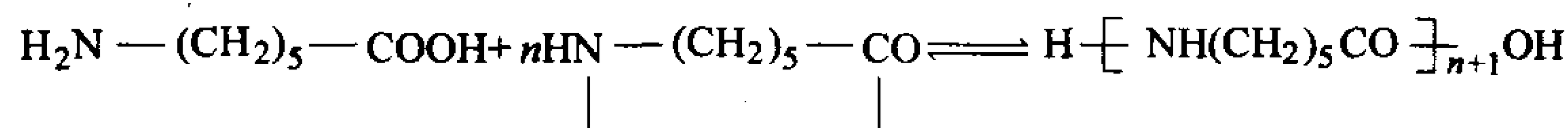
水解：



缩聚：



加成：



己内酰胺的聚合是可逆反应。在每个反应温度下，己内酰胺与聚合物之间都要建立一个平衡。由于产品中一般含有8%～10%的低分子物，所以聚合物收率一般为85%～90%。聚合方法有间歇法、连续法和固相法等，其中以连续法为最常用。聚合温度一般控制在260℃左右。一般常压法用以制造低黏度树脂（相对黏度2.2～2.7，相对分子质量1.3万～1.4万）；高压法用于制造高黏度树脂（相对黏度3.5左右，相对分子质量1.8万～2.2万）。

常压连续法的生产工艺主要有熔融、聚合、铸带切片、热水萃取、干燥等工序。先使结晶的己内酰胺在熔融锅中熔融。并与水及助剂等混合，经预热后送到已加热至260℃的常压聚合塔中。常压聚合塔有直形管和U形管两种，图2.3-4中的Ⅰ和Ⅱ分别表示采用直形管和U形管的两条路线。在聚合塔内，己内酰胺聚合约10 h达到平衡状态，然后，用齿轮泵将熔融的聚合物从管底打出，经铸带、切片后，用热水萃取以除去低分子量聚合物，最后在真空或惰性气体下，在100℃左右干燥，得到聚酰胺6产品。

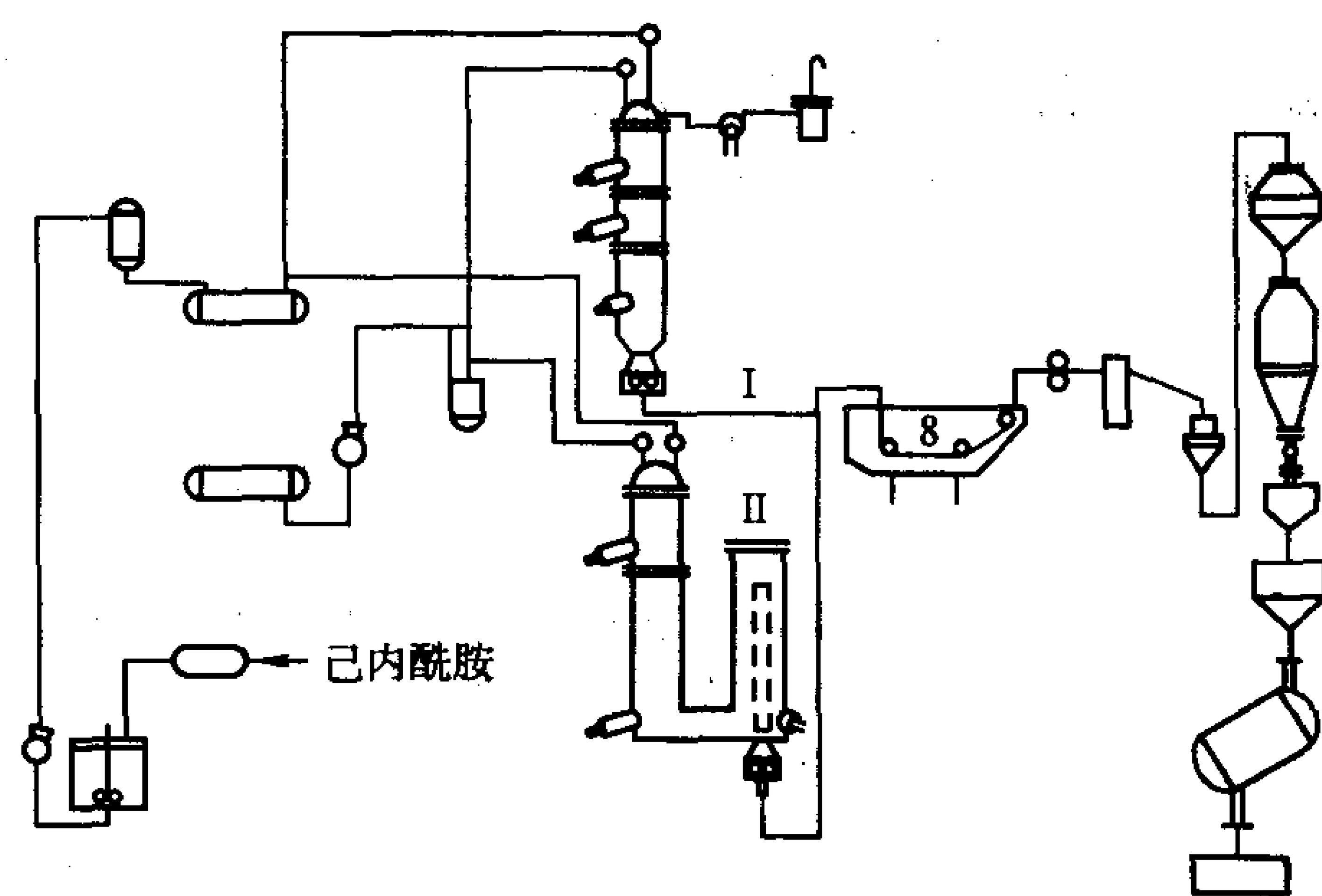


图2.3-4 常压连续法生产聚酰胺6的工艺流程

(2) 聚己内酰胺的性能

聚酰胺6的熔点为215～225℃，比聚酰胺66的熔点低，强度和弹性模量也低一些，吸水性比聚酰胺66大，但是，聚酰胺6的断裂伸长率和冲击强度（韧性）比聚酰胺66优良，加工流动性也好一些，是物性与价格均优良的树脂，它可以加工成制品、薄膜、单丝、衣用纤维等。表2.3-5是聚酰胺6的基本性能。

表 2.3-5 聚酰胺 6 的基本性能

性能	单位	典型值
熔点	℃	220
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.14
吸水率（23℃，水中 24 h）	%	1.8
拉伸强度	MPa	74
断裂伸长率	%	200
弯曲强度	MPa	125
弯曲模量	MPa	2 600
缺口抗冲强度	$kJ\cdot m^{-2}$	8
洛氏硬度	R	114
热变形温度（1.82 MPa）	℃	63
体积电阻率	$\Omega\cdot cm$	10^{15}
介电常数（$60\sim10^6$ Hz）		4.0～3.7
介电强度	$kV\cdot mm^{-1}$	31

1.2.2 聚己二酰己二胺

聚己二酰己二胺又名聚酰胺 66，俗称尼龙 66，简写为 PA66。聚酰胺 66 是最早开发成功的聚酰胺品种，1935 年美国 Du Pont 公司采用己二胺和己二酸缩聚制得，并于 1939 年实现工业化生产。

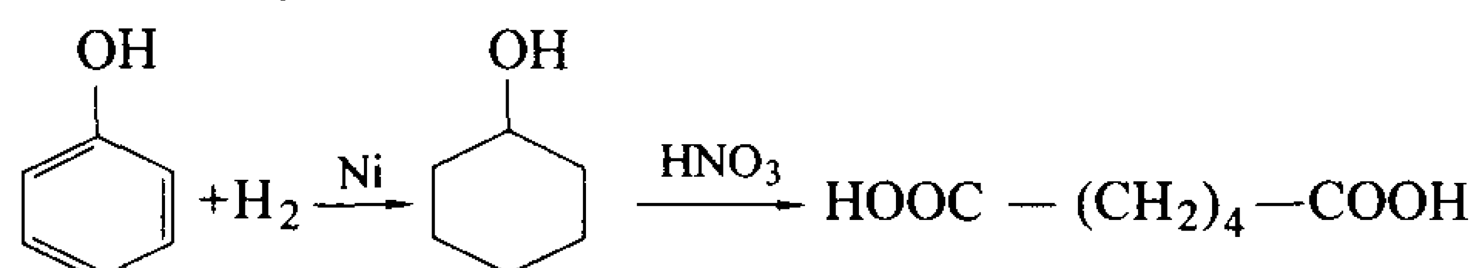
（1）聚己二酰己二胺的合成

聚酰胺 66 的合成主要分为单体制备、聚酰胺 66 盐的制备和缩聚三个步骤。

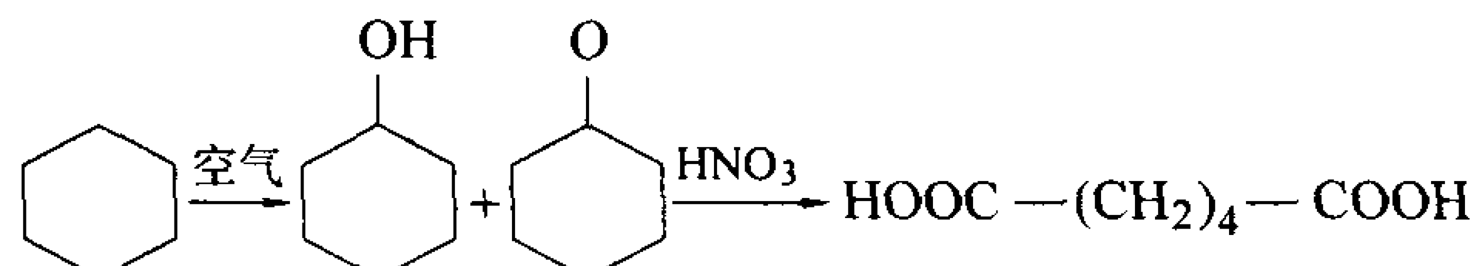
1）单体

① 己二酸的制备　制备己二酸主要有苯酚法、环己烷法和丙烯腈二聚法。

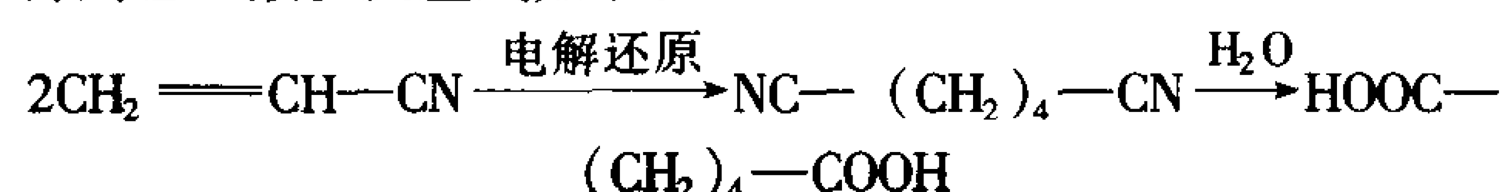
苯酚法　苯酚法是以苯酚为原料，用雷尼镍作催化剂，在 140～150℃和 2～3 MPa 压力下，加氢生成环己醇，然后用 60%～65%浓度的硝酸，在铜或钒催化剂存在下，在55～60℃氧化成己二酸。反应式如下：



环己烷法　环己烷法是以环己烷为原料，在环烷酸钴或硼酸催化剂存在下，通入空气加压液相氧化，生成环己酮和环己醇的混合物。再用 60%浓度的硝酸在 45～60℃氧化成己二酸。反应式如下：

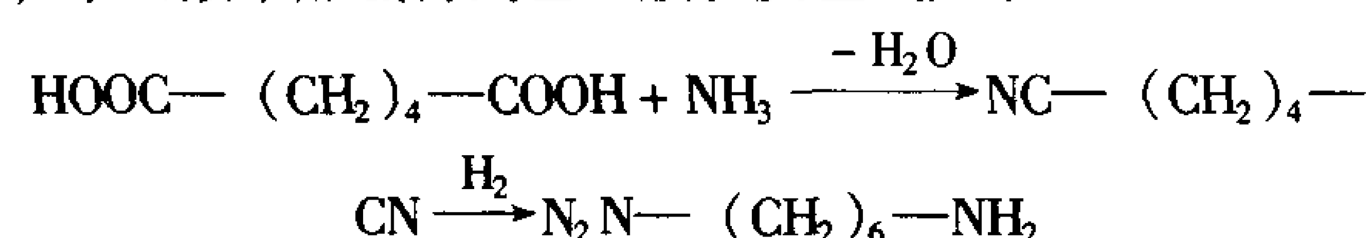


丙烯腈二聚法　丙烯腈二聚法是以丙烯腈为原料，用电解还原法二聚生成己二腈，然后在稀硫酸水溶液中加热水解得到己二酸。反应式如下：

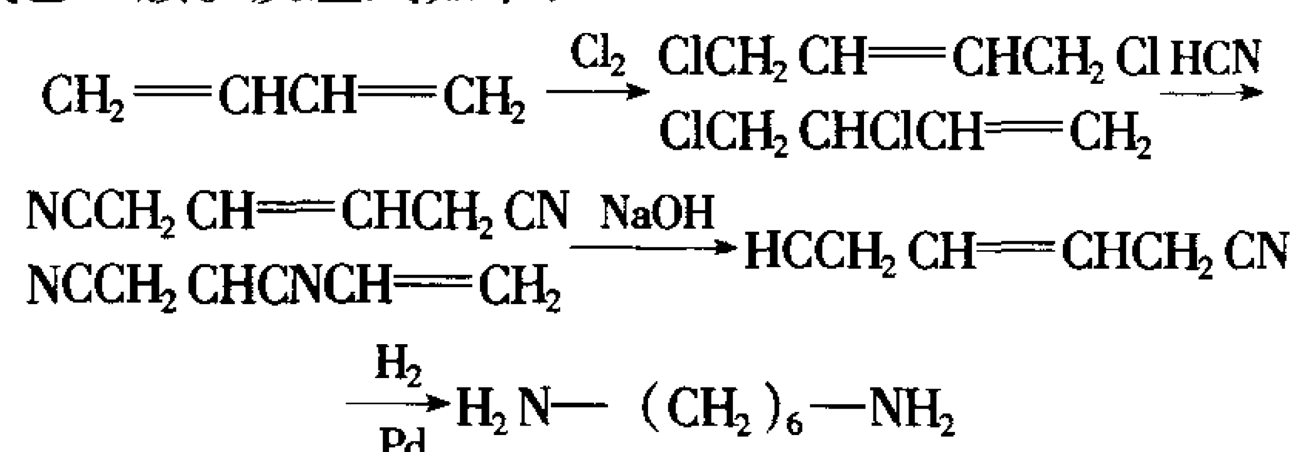


② 己二胺的制备　制备己二胺的主要方法有己二酸法和丁二烯法。

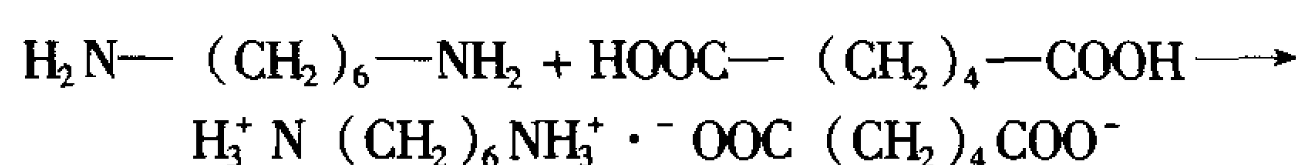
己二酸法　己二酸法是以己二酸为原料，在磷酸三丁酯等脱水催化剂存在下，于 280～300℃温度下氨化脱水，得到己二腈，再在雷尼镍催化剂存在下，在 90℃和 2.8 MPa 压力下，于乙酸中加氢得到己二胺。反应式如下：



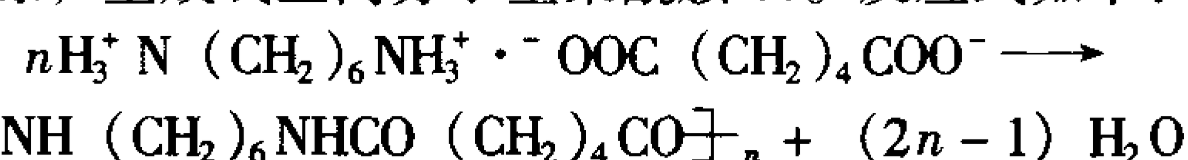
丁二烯法　丁二烯法是先使丁二烯氯化生成二氯丁烯异构体混合物，再与氢氰酸或氰化钠在酸性水溶液中氰化成丁烯二氰异构体，然后用氢氧化钠处理，使异构体全部转化成 1，4－二氰基丁烯，精制后用钯炭作催化剂，在 300℃下氢化成己二胺。反应式如下：



2）聚酰胺 66 盐的制备　由二元酸和二元胺制取聚酰胺 66 时，需要严格控制原料配比为等物质的量之比，才能得到分子量较高的聚合物，因此，在生产中必须先把己二酸和己二胺混合制成聚酰胺 66 盐。聚酰胺 66 盐的制备是分别把己二胺的乙醇溶液与己二酸的乙醇溶液在 60℃以上的温度下搅拌混合，中和成盐后析出，经过滤、醇洗、干燥，最后配制成 63%左右的水溶液，供缩聚使用。反应式如下：



3）缩聚　聚酰胺 66 盐的缩聚需在高温下进行，伴随着水的脱除，生成线型高分子量聚酰胺 66。反应式如下：



生产工艺分间歇法和连续法两种。连续法适合大规模生产，世界上生产聚酰胺 66 的主要厂家都采用连续法。间歇法仅在两种情况下采用：一是生产特殊或试验品级；二是在生产能力为 4 500 t/a 以下的小装置中。

① 连续法　将浓度为 63%的聚酰胺 66 盐水溶液从储槽中用泵打入静态混合器，加入少量己二胺的醋酸溶液（聚合度调节剂），进入蒸发反应器，由夹套中的联苯加热至 232℃，在氮气保护下，于 1.72 MPa 压力下蒸发，停留时间为 3 h。由节流阀将水蒸气释放至冷凝器，冷凝液收集于冷凝液槽中，回收己二胺。蒸发反应器出口的物料含水量约 18%。

来自蒸发反应器的物料进入两个平行的管式反应器，由管外的联苯加热至 285℃。根据需要可在适当位置加入添加剂。在管式反应器中的停留时间约 40 min，出口压力 0.28 MPa，反应完成 98.5%。反应过程中生成的水蒸气保留在熔体中，在分离器中闪蒸出去。分离器中的螺旋输送机把熔体向下输送至成品反应器，同时从熔体中挤出水蒸气。来自分离器的水蒸气在冷凝器中冷凝，收集于冷凝液槽，储存于储罐中作为废水排放。

来自分离器的熔体进入成品反应器，在真空下（真空度 40 kPa）保持于 271℃，停留时间依所需产品而定，对于通常的注射级为 50 min，产品的数均相对分子质量为 18 000 左右。

成品反应器底部的聚酰胺 66 熔体由挤出机挤出后铸带切粒。为了除去水分，粒子先流过预分离器，再经脱水筛。湿切片用压缩空气提升到进料斗，再送入流化床干燥器，用热的氮气保持流化状态，使切片干燥，干切片由干燥器顶部溢流入树脂料仓。图 2.3-5 是连续法生产聚酰胺 66 的工艺过程。

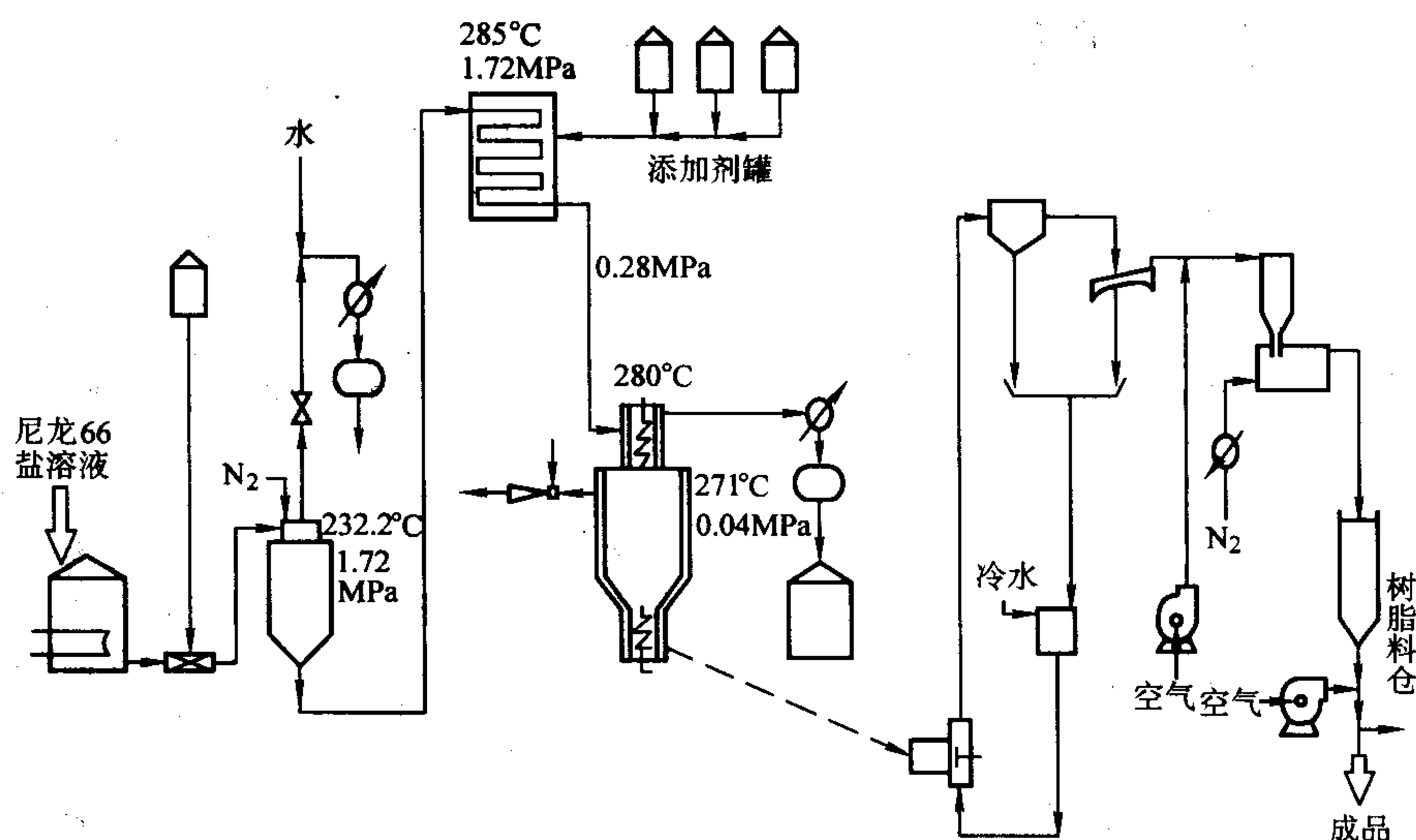


图 2.3-5 连续法生产聚酰胺 66 的工艺过程

② 间歇法 将聚酰胺66盐的水溶液和适量醋酸加入到浓缩釜中，在加压下加热到150℃左右，使聚酰胺66盐浓缩至80%左右。再将浓缩液加入到聚合釜中，加热至220～250℃。压力达1.5～2.0 MPa，保持2 h进行初步缩聚。然后逐步放气，使压力在2 h左右下降至接近常压，而温度则逐步上升至270～280℃。接着抽真空，使真空度逐步提高，经1 h左右真空度达93～100 kPa，在该真空度下保持45 min聚合结束。用 CO_2 将聚合物压出，经冷却、铸带、切粒、干燥，得成品。

(2) 聚己二酰己二胺的性能

聚酰胺66的耐热性比聚酰胺6高，熔点为260～265℃，成形速度快（成形周期短），受热下仍能保持刚性，耐热性优良；聚酰胺66的结晶度为30%～40%，比聚酰胺6高约10%，聚酰胺66的强度、耐药品性能、吸水性等性能比聚酰胺6优良，特别是耐热性和耐油性好，适合制造汽车发动机周边部件和容易受热的部件（如电子电器部件），改性效果也和聚酰胺6一样显著。表2.3-6是聚酰胺66的基本性能。

表 2.3-6 聚酰胺 66 的基本性能

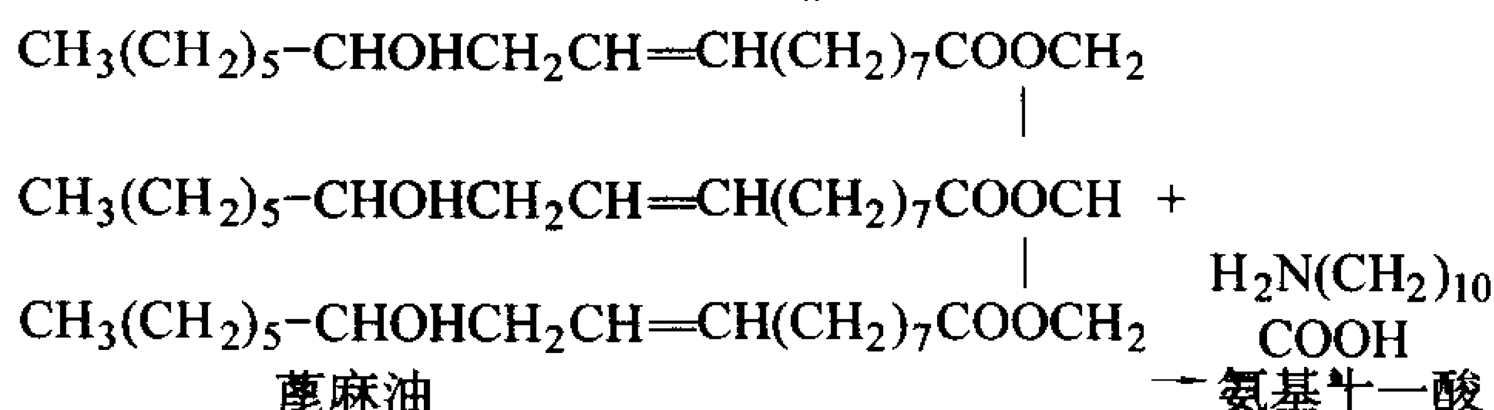
性能	单位	典型值
熔点	℃	260
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.14
吸水率（23℃，水中24 h）	%	1.3
抗拉强度	MPa	80
断裂伸长率	%	60
弯曲强度	MPa	130
弯曲模量	MPa	3 000
缺口冲击韧度	$kJ\cdot m^{-2}$	5
洛氏硬度	R	118
热变形温度（1.82 MPa）	℃	70
体积电阻率	$\Omega\cdot cm$	10^{15}
介电常数（60～10^6 Hz）		4.1～3.4
介电强度	$kV\cdot mm^{-1}$	35

1.2.3 聚十一内酰胺

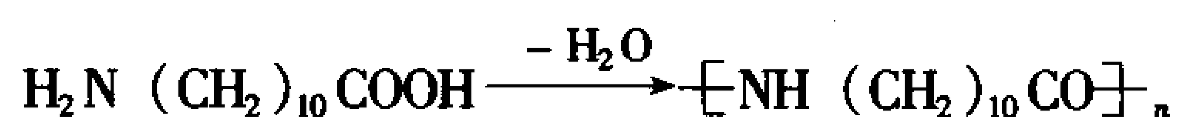
聚十一内酰胺又名聚酰胺11，俗称尼龙11，简称PA11。聚酰胺11是法国阿托公司在1955年首先实现工业化生产的。

(1) 聚十一内酰胺的合成

1) 单体制备 以蓖麻油为原料，经与甲醇反应生成蓖麻油酸甲酯。蓖麻油酸甲酯在550℃左右高温下裂解得十一碳烯酸甲酯，十一碳烯酸甲酯经酸化后得十一碳烯酸，十一碳烯酸在双氧水存在下与氢溴酸反应生成溴代十一酸，然后经氨化生成氨基十一酸。反应式如下：



2) 聚合 氨基十一酸在氮气下高温脱水缩聚生成聚酰胺11，反应式如下：



聚合方法有连续法和间歇法，以连续法为主。图2.3-6示出了连续法生产聚酰胺11的工艺流程。向带有搅拌的釜中加入氨基十一酸糊（固含量55%），与水结合形成33%的浆料。浆料用泵经过滤器打入蒸发器中脱水，经脱水后带有某些低聚物的氨基十一酸，通过一个螺杆加料器进入聚合反应器中，在氮气下，于240～260℃反应24 h。在反应釜底，聚酰胺11由齿轮泵挤出，通过一个模头铸带，在水中骤冷后切粒而得。

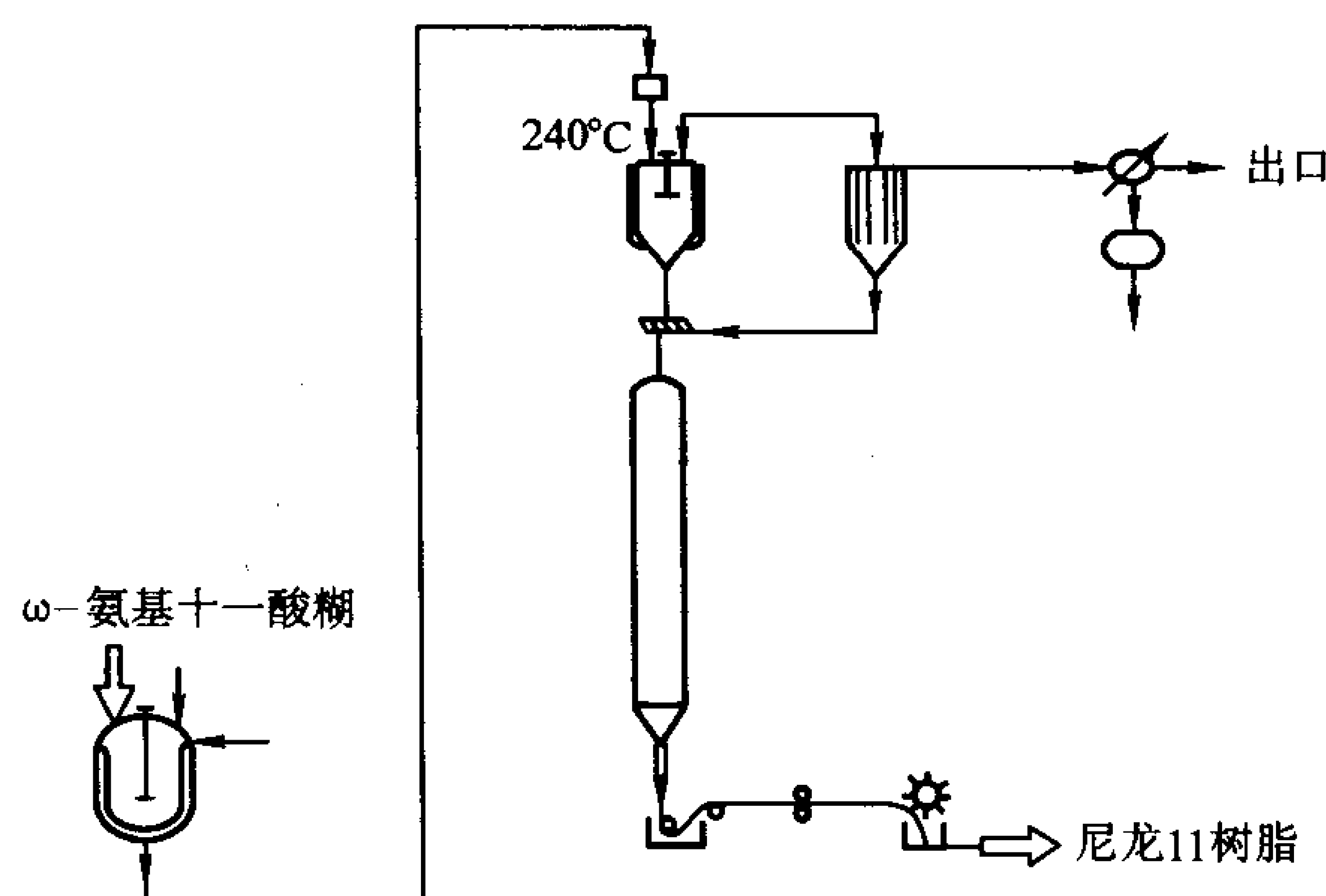


图 2.3-6 连续法生产聚酰胺 11 的工艺过程

(2) 聚十一内酰胺的性能

聚酰胺11为白色半透明固体，其熔融温度低、加工温度宽、吸水率小，最大特点是耐润滑油、汽油、柴油，在低温下弯曲强度、抗振性能优异，并具有良好的冲击性能，但不耐浓无机酸和苯振。表2.3-7是聚酰胺11的性能。

表 2.3-7　聚酰胺 11 的性能

性能	单位	典型值
密度	$g \cdot cm^{-3}$	1.03～1.05
熔点	℃	186
吸水率		
23℃，65%RH，平衡	%	1.05
23℃，水中，24 h	%	0.3
洛氏硬度	R	108
拉伸强度	MPa	55
断裂伸长率	%	300
拉伸模量	MPa	1 300
弯曲强度	MPa	69
弯曲模量	MPa	1 400
缺口冲击韧度		
20℃	$kJ \cdot m^{-2}$	5.6
-40℃	$kJ \cdot m^{-2}$	4.6
热变形温度（1.82 MPa）	℃	55
维卡耐热温度	℃	160～165
体积电阻率	$\Omega \cdot cm$	6×10^{13}
介电常数（10^3 Hz）		3.2～3.7
介质损耗因素（10^3 Hz）		0.05
介电强度	$kV \cdot mm^{-1}$	16.7

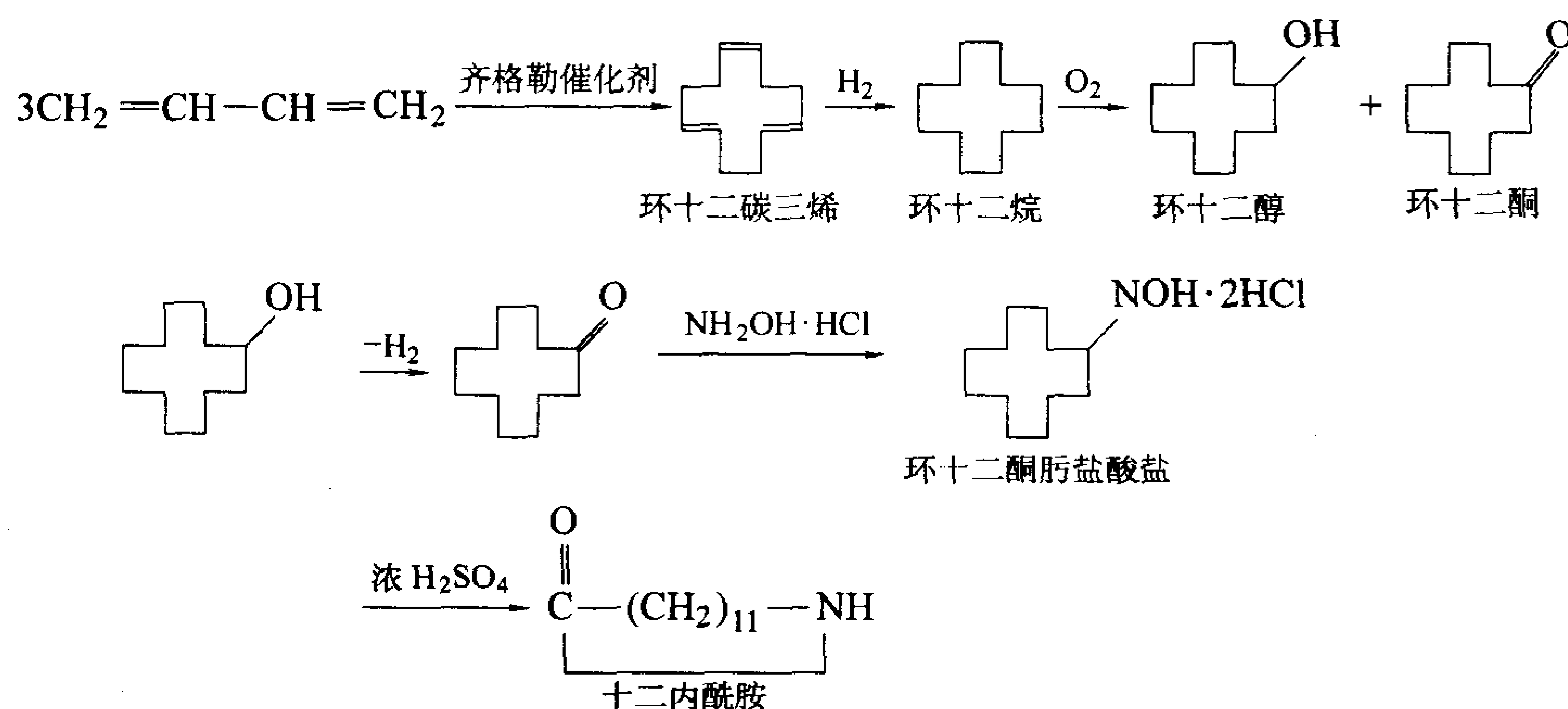
1.2.4　聚十二内酰胺

聚十二内酰胺又名聚酰胺 12 或聚月桂内酰胺，俗称尼龙 12，简称 PA12。聚酰胺 12 是由德国许尔斯公司在 1966 年首次实现工业化生产。

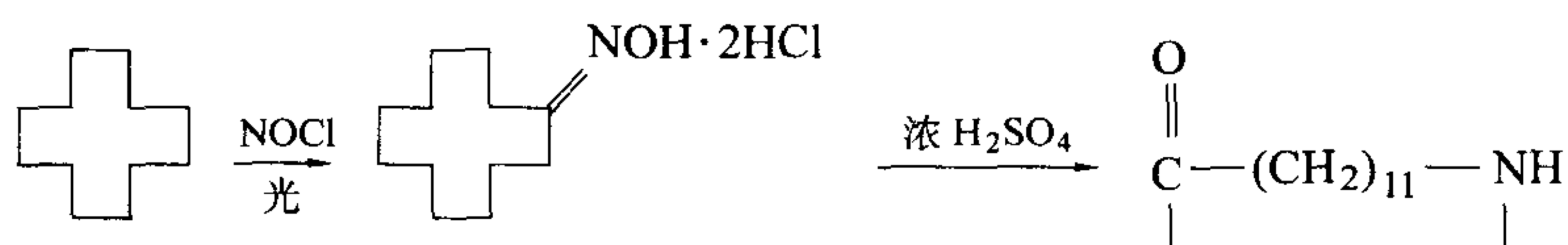
（1）聚十二内酰胺的合成

1）单体　合成聚酰胺 12 的单体是十二内酰胺（月桂内酰胺），该单体常用的工业制法有许尔斯法（氧化肟化法）、光亚硝化法、臭氧氧化法（斯尼亚法）和环己酮法。

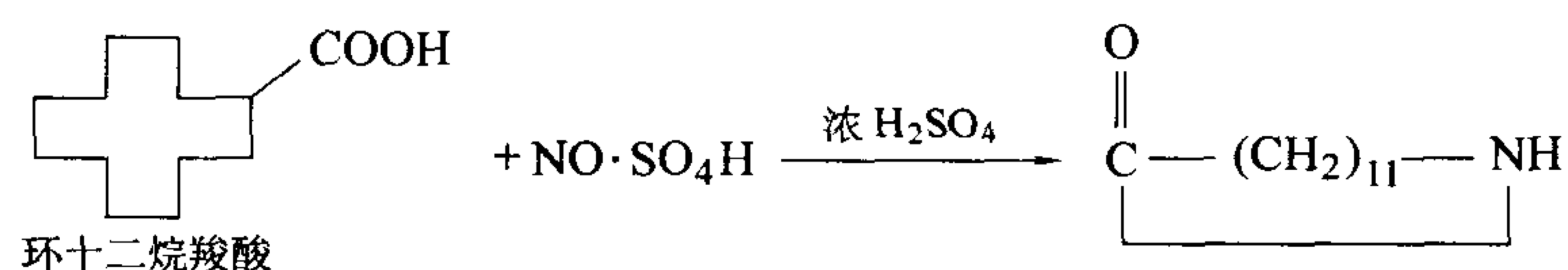
① 氧化肟化法　氧化肟化法是许尔斯公司采用的生产工艺，故也称许尔斯法。以丁二烯为原料，在齐格勒催化剂作用下环化三聚，合成环十二碳三烯，然后在雷尼镍催化剂作用下，加氢生成环十二烷，再在偏硼酸催化剂作用下空气氧化生成环十二酮和环十二醇。环十二醇在碱式碳酸铜催化作用下脱氢生成环十二酮。环十二酮在盐酸或硫酸作用下肟化生成环十二酮肟，然后在 110～130℃温度下用浓硫酸或发烟硫酸经过贝克曼分子重排，得到十二内酰胺。反应式如下：



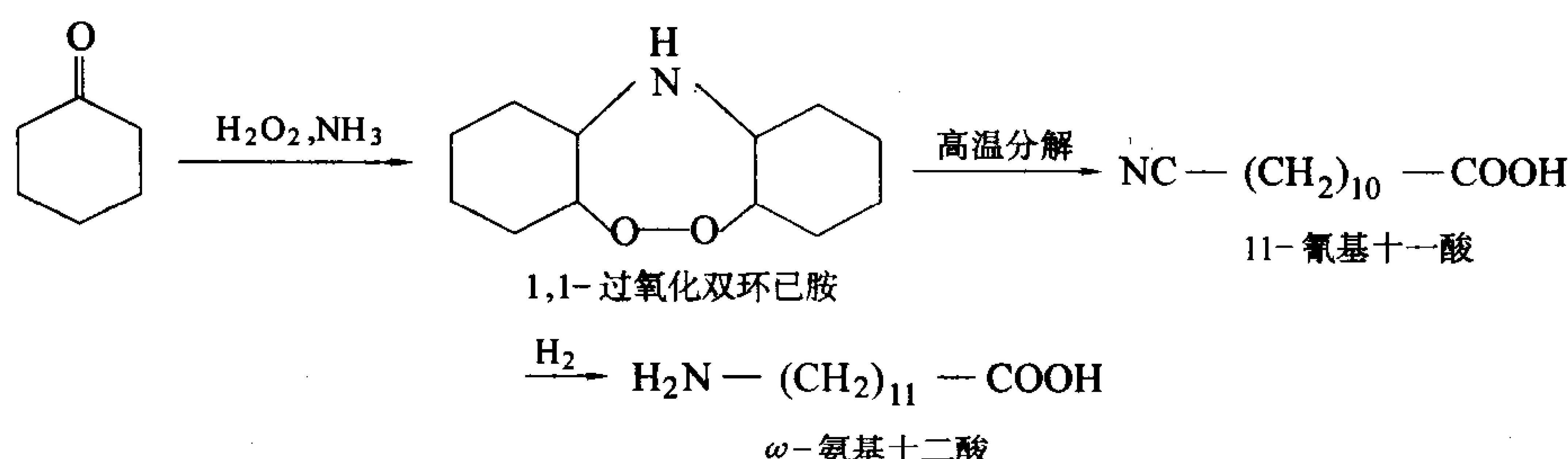
② 光亚硝化法　该法是以环十二烷为原料，在高压汞灯的照射下，使环十二烷和氯化亚硝酰反应，得到环十二酮肟盐酸盐，再用浓硫酸经贝克曼分子重排，得到十二内酰胺。反应式如下：



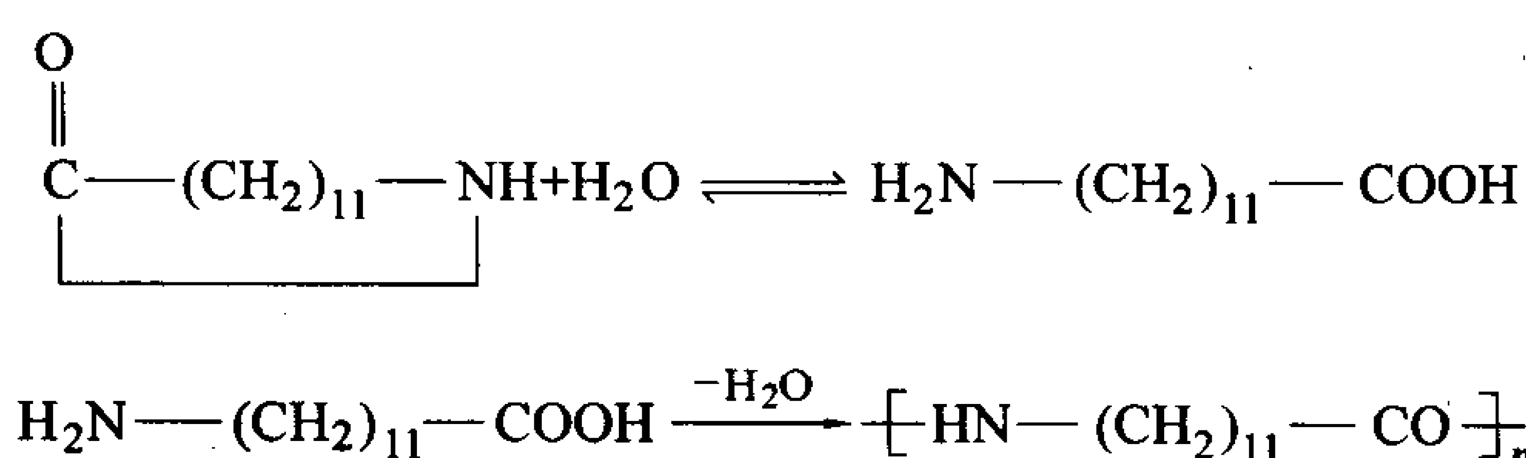
③ 臭氧氧化法　该法为意大利 Snia Viscosa 公司所发明，故称斯尼亚法。该法以环十二烷羧酸或它的盐为原料，和等摩尔的亚硝化剂反应，在硫酸或发烟硫酸存在下，制得高纯度的十二内酰胺。反应式如下：



④ 环己酮法　该法是以环己酮为起始原料制取 ω-氨基十二酸，故称为环己酮法。在水和低级醇的混合物中，在低温下（0～50℃），使 2 mol 的环己酮和 1 mol 的过氧化氢及氨起反应，得到 1，1-过氧化双环己胺，羧酸盐或铵盐是该反应的有效催化剂。在 350℃以上的高温下加热过氧化双环己胺，分解得 11-氰基十一酸。该反应收率不高，副产物为己内酰胺（约占 20%）和环己酮（约占 30%），经分离后，己内酰胺可用于制备尼龙 6，而环己酮则可循环使用。接着，用氢还原 11-氰基十一酸，即可得到 ω-氨基十二酸。反应式如下：



2）聚合　十二内酰胺在盐酸、硫酸、硼酸或己二酸等酸催化剂存在下，进行水解开环，生成ω-氨基十二酸，再经缩聚得聚酰胺12。反应式如下：



聚合工艺有连续法和间歇法两种，生产规模较大的厂家多用连续法聚合工艺。将来自储罐的熔融的十二内酰胺加压至2.07 MPa，少量的水和熔融己二酸（催化剂）也在相同压力下加压；这些物料流经混合器、过滤器后进入反应器进行水解开环，反应器温度控制在280℃，压力调整至1.59 MPa；卸去压力后物料进入另一个有热氮气吹扫的柱型反应器进行聚合，熔融物流缓慢降到釜底，以达到所需的聚合度；聚合物由齿轮泵挤出，通过一个模头铸带，在水中冷却后切粒而得。图2.3-7示出了聚酰胺12连续生产工艺流程图。

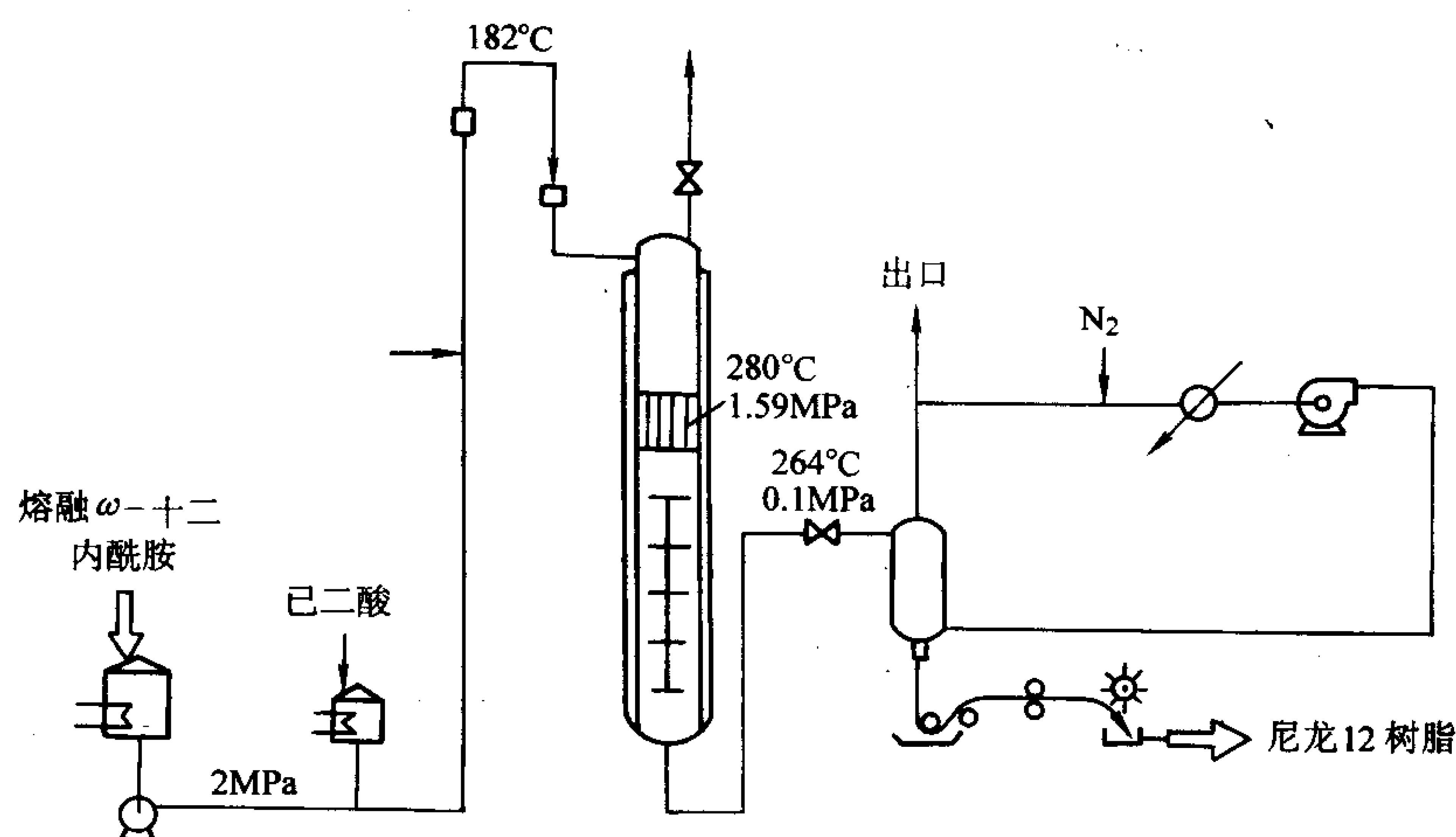


图2.3-7　连续法生产聚酰胺12的工艺过程

（2）聚十二内酰胺的性能

聚酰胺12最突出的特点是密度小、熔点低、分解温度高、吸水率小、耐低温性能优良、防噪声效果好。聚酰胺制品的尺寸稳定性好，易成形加工。聚酰胺12耐碱、耐去污剂、耐油脂性能优良，能耐醇、无机稀酸和芳烃，不耐浓无机酸、氯代烃，可溶于苯酚。表2.3-8是聚酰胺12的性能。

表2.3-8　聚酰胺12的性能

性能	单位	典型值
密度	$g \cdot cm^{-3}$	1.02
熔点	℃	178～180
分解温度	℃	350
吸水率		
23℃，65%RH，平衡	%	0.95
23℃，水中，24 h	%	0.25
洛氏硬度	R	105

续表2.3-8

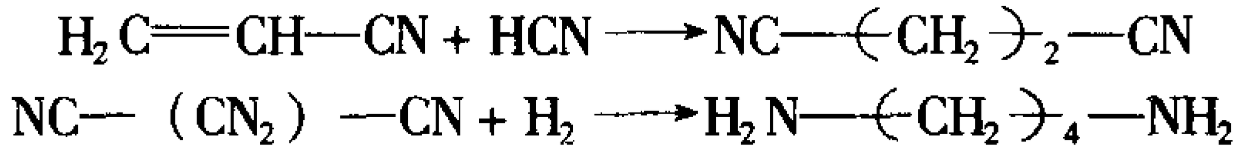
性能	单位	典型值
拉伸强度	MPa	50
断裂伸长率	%	350
拉伸模量	MPa	1 300
弯曲强度	MPa	74
弯曲模量	MPa	1 400
缺口冲击韧度		
0℃	$kJ \cdot m^{-2}$	11.2
-40℃	$kJ \cdot m^{-2}$	8.6
热变形温度（1.82 MPa）	℃	55
体积电阻率	$\Omega \cdot cm$	2.5×10^{15}
介电常数（10^6 Hz）		3.1
介质损耗因素（10^6 Hz）		0.03
介电强度	$kV \cdot mm^{-1}$	18.1

1.2.5　聚己二酰丁二胺

聚己二酰丁二胺又名聚酰胺 46，俗称尼龙 46，简称 PA46。聚酰胺 46 是由 DSM 公司在 1984 年首先实现工业化生产的。

（1）聚己二酰丁二胺的合成

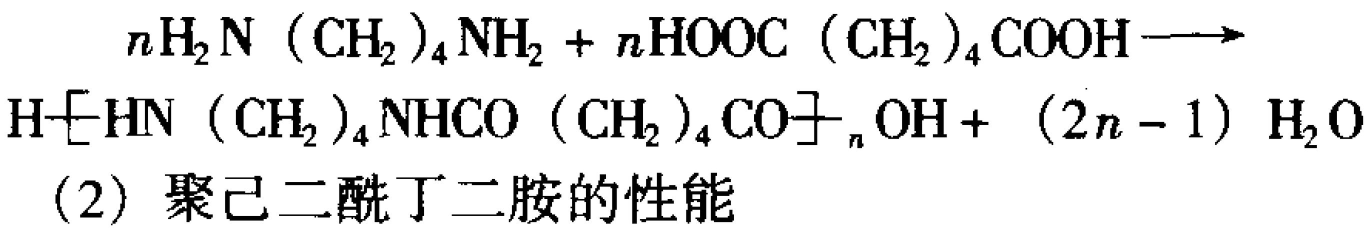
1）单体　己二酸的制法参见聚酰胺 66 的合成方法。1，4-二氨基丁烷的制法：以丙烯腈为原料，通过和氢氰酸进行加成反应制得丁二腈，再经加氢而得。反应式如下：



$$H_2C{=}CH{-}CN + HCN \longrightarrow NC{-}\!(CH_2)_2{-}CN$$

$$NC{-}(CN_2){-}CN + H_2 \longrightarrow H_2N{-}\!(CH_2)_4{-}NH_2$$

2）聚合　使等摩尔的 1，4-二氨基丁烷和己二酸在甲醇中反应，反应完毕后，再加入过量的 1，4-二氨基丁烷[1.0%～5.0%（摩尔分数）]，即得到聚合用的聚酰胺 46 盐。然后，在装有回流冷凝器的反应釜中，用惰性的极性溶剂 2-吡咯烷酮或 N-甲基-2-吡咯烷酮作溶剂，在 170～200℃下，使聚酰胺 46 盐反应 2～4 h，得到白色的预聚体。将所得的预聚体粉碎成 1.0～1.5 mm 的小颗粒，加入到带有搅拌的反应釜中，在 225～275℃下，固相聚合 2～12 h，聚合过程中向反应釜中通入由过热蒸汽和 N_2 组成的混合气体（$H_2O:N_2 = 1:3$），可制得平均相对分子质量为 15 000～75 000 的聚酰胺 46 树脂。图 2.3-8 是聚酰胺 46 的制备工艺过程。反应式如下：



$$nH_2N(CH_2)_4NH_2 + nHOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow H{-}\!\!\!\left[HN(CH_2)_4NHCO(CH_2)_4CO\right]_n\!OH + (2n-1)H_2O$$

（2）聚己二酰丁二胺的性能

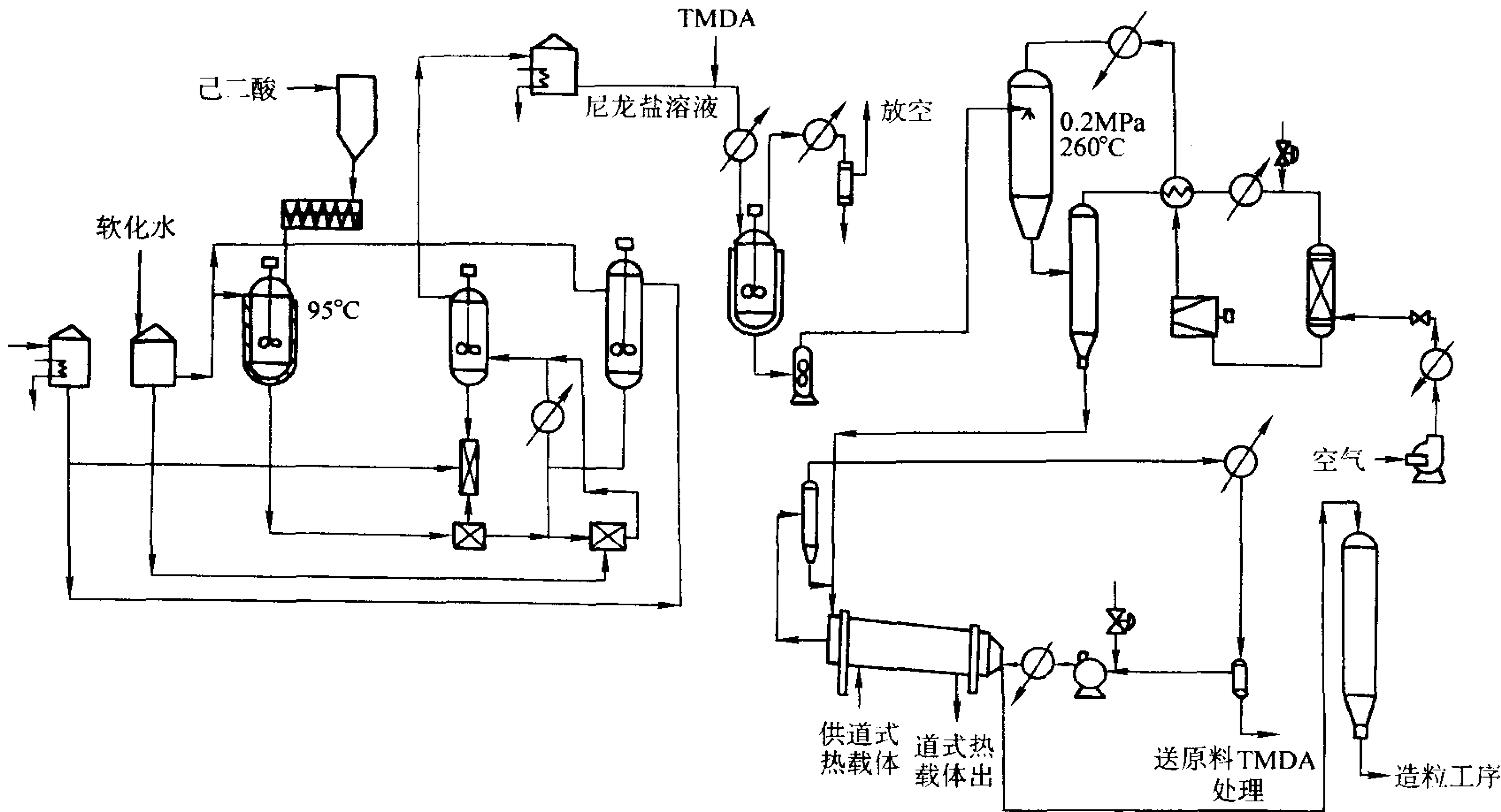


图 2.3-8　聚酰胺 46 的聚合生产工艺过程

聚酰胺 46 与聚酰胺和聚酰胺 66 相比较，聚酰胺 46 在化学分子链结构上，对称性高，酰胺基密度高，并且分子链有较好的规整性。聚酰胺 46 最突出的性能是熔点高、冲击强度和弯曲模量高、耐蠕变性小、吸水性大，制品尺寸变化小，耐药品性、染色性能优良，易加工成形。聚酰胺 46 结晶度高，结晶速度快，故其密度大，成形周期短，耐热性能优良，能在 150℃下长期使用并能保持优良的力学性能。其储能模量高，保证了高温下蠕变仍较小。表 2.3-9 是聚酰胺 46 的性能。

表 2.3-9　聚酰胺 46 的性能

性能	单位	典型值
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.18
结晶度	%	48
熔点	℃	295
分解温度	℃	330
成形收缩率	%	1.2
吸水率		
23℃，65%RH，平衡	%	4
23℃，100%RH，平衡	%	12
洛氏硬度	R	121

续表 2.3-9

性能	单位	典型值
拉伸强度	MPa	102
断裂伸长率	%	50
弯曲强度	MPa	146
弯曲模量	MPa	3 200
缺口冲击韧度		
23℃	$kJ\cdot m^{-2}$	11.2
-40℃	$kJ\cdot m^{-2}$	5
热变形温度（1.82 MPa）	℃	220
维卡耐热温度	℃	280
表面电阻率	Ω	10^{16}
体积电阻率	Ω·cm	10^{15}
介电常数（10^3 Hz）		4.0
介电强度	$kV\cdot mm^{-1}$	24

1.2.6　聚葵二酰己二胺

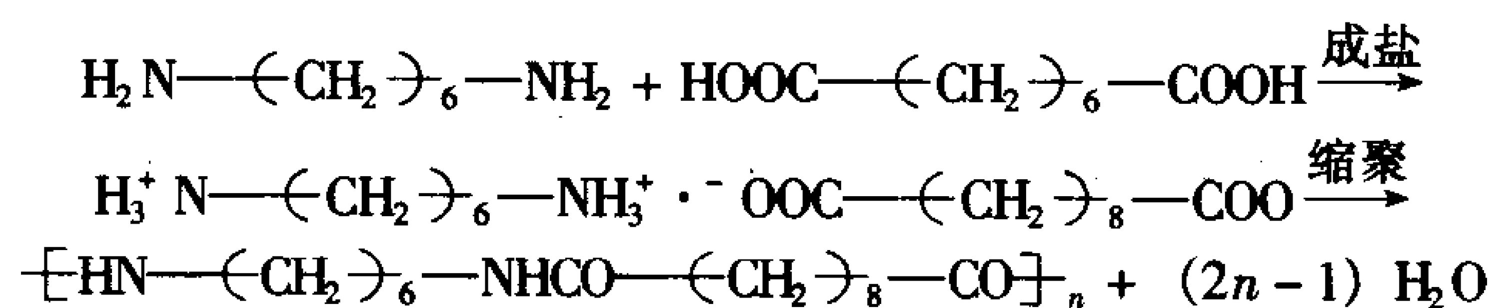
聚葵二酰己二胺又名聚酰胺 610，俗称尼龙 610，简称 PA610。聚酰胺 610 是美国杜邦公司于 20 世纪 60 年代实现工

业化生产的。

(1) 聚葵二酰己二胺的合成

1) 单体 己二酸的制法见参见聚酰胺66的合成方法。葵二酸的制法：以蓖麻油为原料，经皂化、酸化得到蓖麻油酸，再经高温碱解、硫酸酸化得到葵二酸。

2) 聚合 将癸二酸和己二胺分别溶于乙醇中，以等摩尔比进行中和反应制得聚酰胺610盐，聚酰胺610盐在高温下缩聚制得聚酰胺610树脂。聚酰胺610的成盐和缩聚工艺与聚酰胺66的制法相仿。反应式如下：



$$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + HOOC-(CH_2)_8-COOH \xrightarrow{\text{成盐}}$$
$$H_3^+N-(CH_2)_6-NH_3^+ \cdot {}^-OOC-(CH_2)_8-COO^- \xrightarrow{\text{缩聚}}$$
$$[HN-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_8-CO]_n + (2n-1)\ H_2O$$

(2) 聚葵二酰己二胺的性能

聚酰胺610很多性能类似聚酰胺66，它的特点类似聚酰胺11和聚酰胺12，其具有较小的密度和吸水率、低温性能优良。聚酰胺610耐碱和稀无机酸，不耐浓无机酸。聚酰胺610耐候性尚好。表2.3-10是聚酰胺610的性能。

1.2.7 聚十二烷二酰己二胺

聚十二烷二酰己二胺又名聚酰胺612，俗称尼龙612，简称PA12。聚酰胺612由美国杜邦公司于1970年首先实现工业化生产。

(1) 聚十二烷二酰己二胺的聚合

1) 单体 己二胺的制备方法见聚酰胺66的合成。

十二烷二酸的生产方法：以丁二烯为原料，在齐格勒催化剂作用下，经环化三聚制得环十二碳三烯，以雷尼镍为催化剂加氢得环十二烷，再以偏硼酸为催比剂，经空气氧化生成环十二醇和环十二酮的混合物，然后，以偏钒酸铵和铜粉为催化剂，在75～85℃的反应温度下，用硝酸氧化制得十二烷二酸。反应式如下：

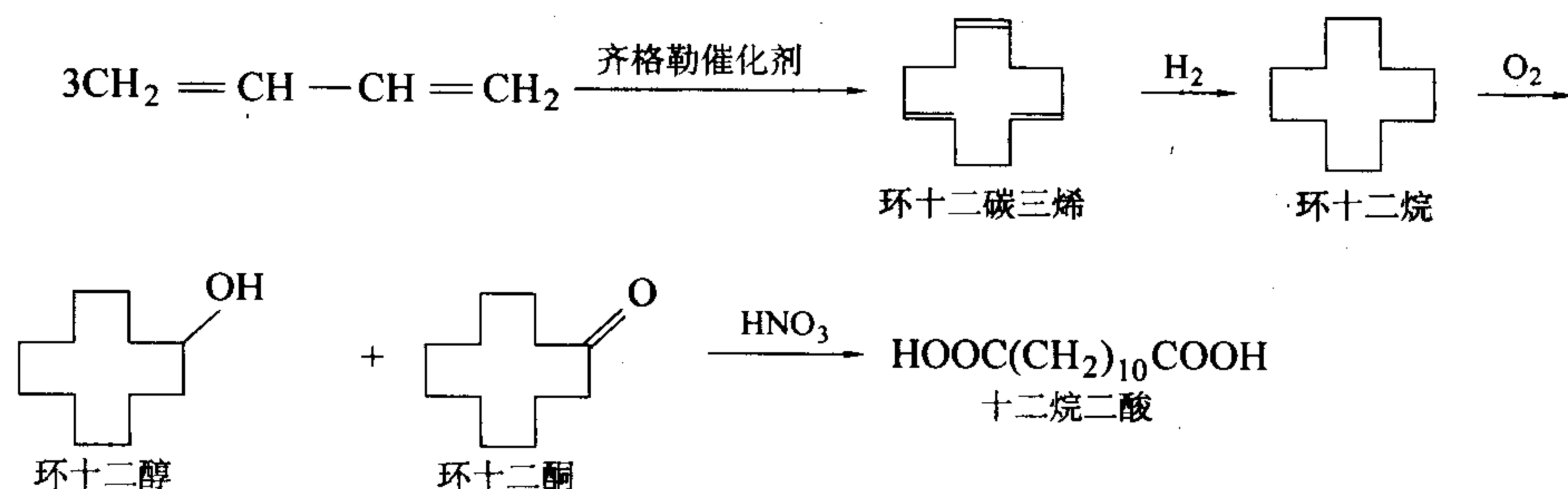
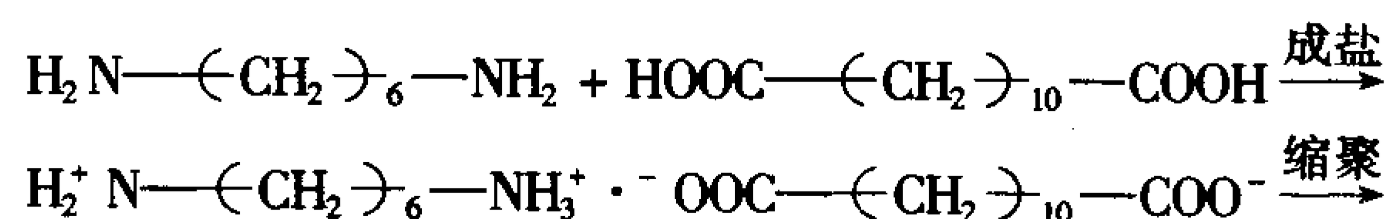


表2.3-10 聚酰胺610的性能

性能	单位	典型值
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.09
成形收缩率	%	1.2
熔点	℃	213
吸水率（23℃，水中，24 h）	%	0.5
洛氏硬度	R	116
拉伸强度	MPa	60
断裂伸长率	%	200
拉伸模量	MPa	2 000
弯曲强度	MPa	95
弯曲模量	MPa	2 200
缺口冲击韧度（23℃	$kJ\cdot m^{-2}$	7.5
热变形温度（1.82 MPa）	℃	65
体积电阻率	$\Omega\cdot cm$	10^{14}～10^{15}
介电常数（10^6 Hz）		3.5
介质损耗因素（10^6 Hz）		0.04

2) 聚合 将精制的十二烷二酸和己二胺分别溶于乙醇中，以等摩尔比在80℃和常压下进行中和反应制成聚酰胺612盐。然后在250～260℃，1.2～1.5 MPa压力下，在惰性气体CO_2保护下，由聚酰胺612盐缩聚成聚酰胺612树脂。缩聚时添加少量亚磷酸及醋酸作为抗氧剂及分子量调节剂。反应式如下：



$$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + HOOC-(CH_2)_{10}-COOH \xrightarrow{\text{成盐}}$$
$$H_2^+N-(CH_2)_6-NH_3^+ \cdot {}^-OOC-(CH_2)_{10}-COO^- \xrightarrow{\text{缩聚}}$$



$$[HN-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_{10}-CO]_n + (2n-1)H_2O$$

(2) 聚十二烷二酰己二胺的性能

聚酰胺612吸水率低，故其制品尺寸稳定性较好。能耐酸、碱和溶剂。聚酰胺612在注射成形和挤出成形方面的特性与聚酰胺6和聚酰胺66相似。表2.3-11列出了聚酰胺612的主要性能。

1.2.8 聚葵二酰葵二胺

聚葵二酰葵二胺又名聚酰胺1010，俗称尼龙1010，简称PA1010。聚酰胺1010是我国独创的聚酰胺品种，由上海赛璐珞厂在1958年研制成功。

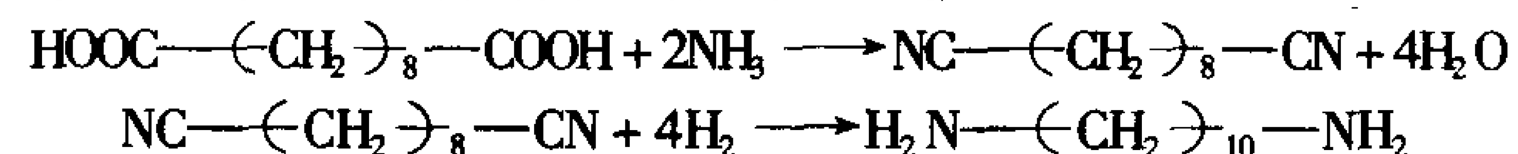
表2.3-11 聚酰胺612的主要性能

性能	单位	典型值
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.07
熔点	℃	212
吸水率		
23℃，水中，24 h	%	0.25
23℃水中，平衡	%	3.0
拉伸强度	MPa	62
断裂伸长率		
23℃	%	100
-40℃	%	10
弯曲模量	MPa	2 070
洛氏硬度	R	114
热变形温度		
0.46 MPa	℃	180
1.82 MPa	℃	90
体积电阻率	$\Omega\cdot cm$	10^{15}
介电常数（10^6 Hz）		3.5
介质损耗因素（10^6 Hz）		0.02

（1）聚癸二酰癸二胺的合成

1）单体　癸二酸的制法可参见聚酰胺610的生产方法。

癸二胺的制法：将熔融的癸二酸与氨气以气液相进行氨化脱水反应，生成癸二腈。反应需在高温下进行，最高温度为340℃。癸二腈以乙醇为溶剂，雷尼镍为催化剂，氢氧化钾为助催化剂，在80～110℃反应温度和2.5 MPa压力下，进行加氢反应而制得癸二胺。反应式如下：

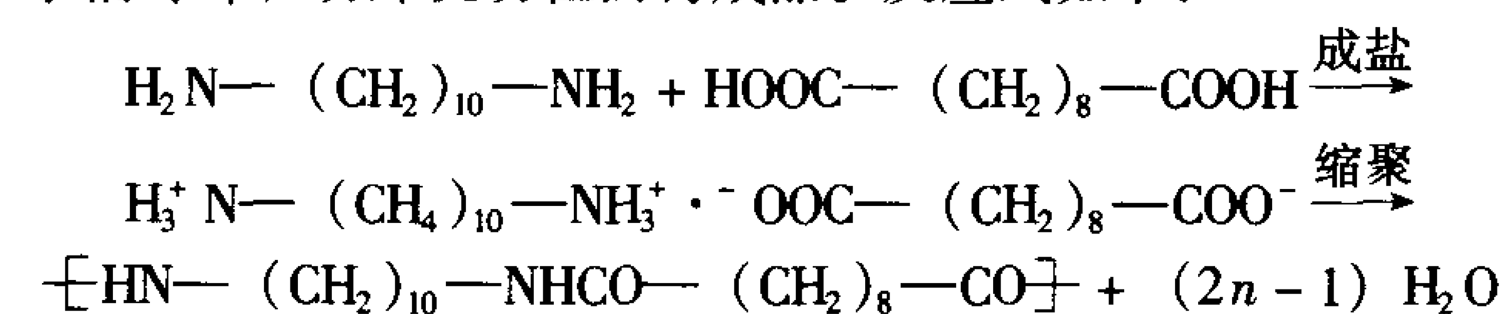


$$HOOC-\!\!\left(CH_2\right)_8-COOH+2NH_3 \longrightarrow NC-\!\!\left(CH_2\right)_8-CN+4H_2O$$

$$NC-\!\!\left(CH_2\right)_8-CN+4H_2 \longrightarrow H_2N-\!\!\left(CH_2\right)_{10}-NH_2$$

2）聚合　将癸二酸和癸二胺分别溶于乙醇中，以等摩尔比在中和釜中反应制得聚酰胺1010盐。反应温度为75～77℃，反应终点控制pH值为7.0～7.2。

聚酰胺1010盐再经缩聚反应制得聚酰胺1010。缩聚反应有连续缩聚和间歇缩聚两种工艺，目前大多数生产厂采用釜式间歇缩聚工艺，其特点是设备简单，操作方便，聚合体的粘度易于控制。图2.3-9示出了间歇法生产聚酰胺1010的工艺流程。缩聚反应在不锈钢耐压反应釜中进行，采用工频电感应加热。反应温度240～246℃，压力1.2～2.5 MPa。加入少量癸二酸和亚磷酸作为分子量调节剂及抗氧剂。反应结束后用CO_2将熔融的聚酰胺1010经铸带头压出，再经冷却水槽冷却，切片机切粒而得成品。反应式如下：



$$H_2N-(CH_2)_{10}-NH_2+HOOC-(CH_2)_8-COOH \xrightarrow{成盐}$$

$$H_3^+N-(CH_4)_{10}-NH_3^+\cdot{}^-OOC-(CH_2)_8-COO^- \xrightarrow{缩聚}$$

$$\left[HN-(CH_2)_{10}-NHCO-(CH_2)_8-CO\right]+(2n-1)\ H_2O$$

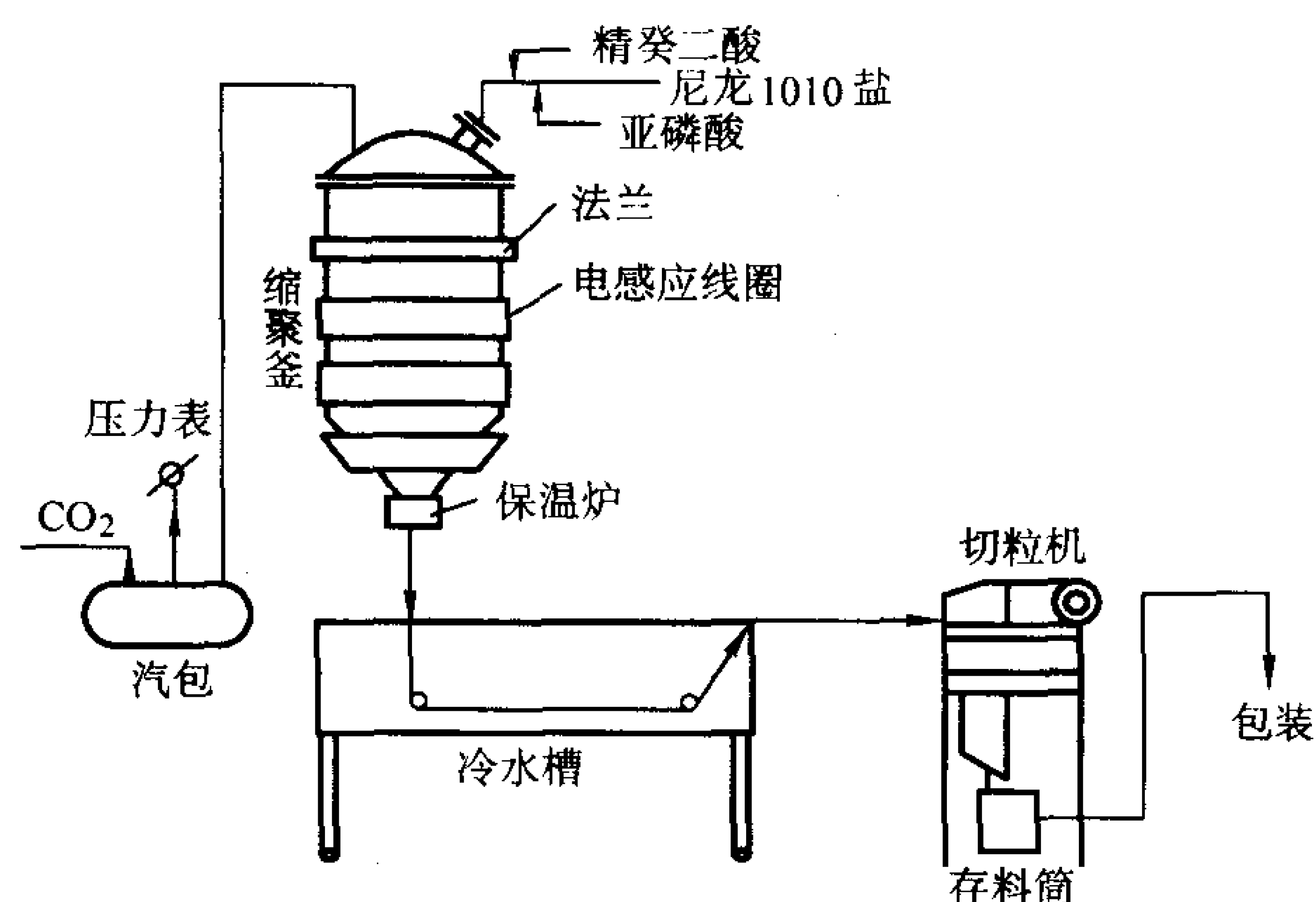


图2.3-9　间歇法生产聚酰胺1010的工艺过程

（2）聚癸二酰癸二胺的性能

聚酰胺1010是一种半透明白色或微黄色固体，具有聚酰胺的一般共性。其对霉菌的作用非常稳定，无毒，对光作用很稳定。表2.3-12列出了聚酰胺1010的性能。聚酰胺1010在高于100℃下，长期与氧接触逐渐变黄，机械强度下降，特别是在熔融状态下极易热氧化降解。

表2.3-12　聚酰胺1010的性能

项目	单位	典型值
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.04
相对黏度		1.320
粘均相对分子质量		13 000

续表2.3-17

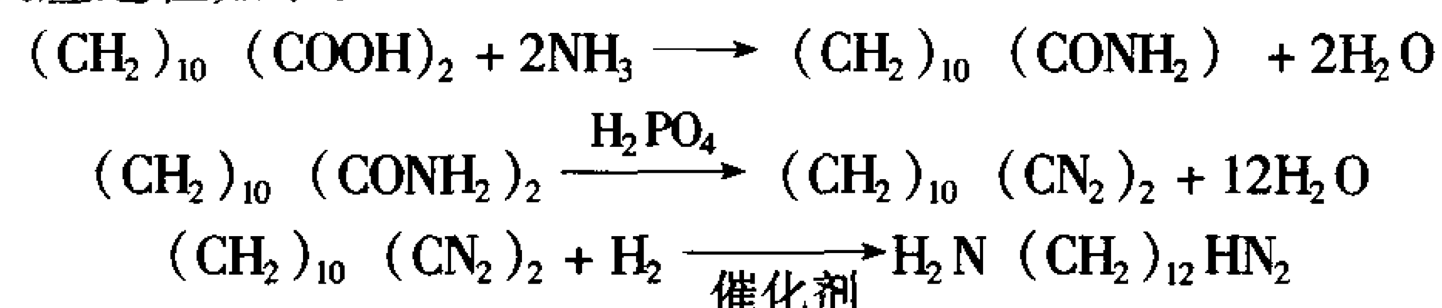
项目	单位	典型值
结晶度	%	56.4
结晶温度	℃	180
熔点	℃	204
分解温度	℃	328
熔体流动速率（MFR）	$g\cdot(10\ min)^{-1}$	5.89
吸水率		
23℃，50%RH，24 h	%	0.9～1.3
23℃，水中，24 h	%	1.6～2.0
洛氏硬度	R	105
球压痕硬度	MPa	81
拉伸强度	MPa	70
断裂伸长率	%	340
拉伸模量	MPa	700
弯曲强度	MPa	131
弯曲模量	MPa	2 200
冲击韧度		
缺口　23℃	$kJ\cdot m^{-2}$	9.1
-40℃	$kJ\cdot m^{-2}$	5.6
无缺口　23℃	$kJ\cdot m^{-2}$	57
-40℃	$kJ\cdot m^{-2}$	38
热变形温度（1.82 MPa）	℃	54.5
维卡耐热温度	℃	159
表面电阻率	Ω	4.7×10^{13}
体积电阻率	Ω·cm	5.9×10^{15}
介电常数（10^6 Hz）		3.66
介质损耗因素（10^6 Hz）		0.072
介电强度	$kV\cdot mm^{-1}$	21.6

1.2.9　聚十二烷酰十二胺

聚十二烷酰十二胺又名聚酰胺1212，俗称尼龙1212，简称PA1212。合成聚酰胺1212的主要原料是十二烷二酸和十二烷二胺。其单体制备与聚合方法如下。

（1）聚十二烷酰十二胺的合成

1）单体　聚酰胺1212的主要原料是十二烷二酸和十二烷二胺，十二烷二胺是用十二烷二酸与氨反应得到二酰胺再经脱水制得十二腈，十二腈加氢得到十二烷二胺，主要化学反应过程如下：

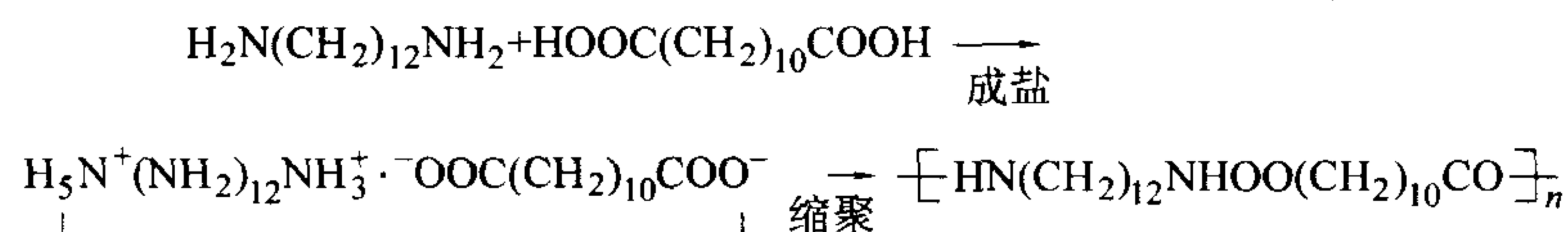


$$(CH_2)_{10}(COOH)_2+2NH_3 \longrightarrow (CH_2)_{10}(CONH_2)+2H_2O$$

$$(CH_2)_{10}(CONH_2)_2 \xrightarrow{H_3PO_4} (CH_2)_{10}(CN_2)_2+12H_2O$$

$$(CH_2)_{10}(CN_2)_2+H_2 \xrightarrow[催化剂]{} H_2N(CH_2)_{12}HN_2$$

2）聚合　聚酰胺1212是以十二烷二酸与十二烷二胺经缩聚制得，其工艺过程与聚酰胺66缩聚类似，其缩聚的反应式为：



$$H_2N(CH_2)_{12}NH_2+HOOC(CH_2)_{10}COOH \xrightarrow[成盐]{}$$

$$H_5N^+(NH_2)_{12}NH_3^+\cdot{}^-OOC(CH_2)_{10}COO^- \xrightarrow[缩聚]{} \left[HN(CH_2)_{12}NHOO(CH_2)_{10}CO\right]_n$$

(2) 聚十二烷酰十二胺的性能

聚酰胺1212最突出的特点是吸水率低，成形稳定性好。其性能特点与聚酰胺612相似，具体性能值见表2.3-13。

表2.3-13 聚酰胺1212的主要性能

性能	单位	典型值
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.02
熔点	℃	184
吸水率		
23℃，水中， 24 h	%	0.2
23℃，水中， 平衡	%	1.4
拉伸强度	MPa	55
断裂伸长率		
23℃	%	270
-40℃	%	239
弯曲模量	MPa	1 330
洛氏硬度	R	105
热变形温度		
0.46 MPa	℃	150
1.82 MPa	℃	52

1.2.10 单体浇铸聚酰胺

单体浇铸聚酰胺又称MC尼龙。它采用碱催化聚合法使己内酰胺或其他内酰胺单体直接在模具内聚合并凝固成形。单体浇铸聚酰胺最早由美国Polymer公司于20世纪50年代开发成功并投入生产。

单体浇铸聚酰胺中最重要的品种是单体浇铸聚酰胺6。现以单体浇铸聚酰胺6为例介绍其生产方法。该法主要原料为：单体为己内酰胺；催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等，以氢氧化钠为最常用；助催化剂为乙酰基己内酰胺和异氰酸酯类，常用的有甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）、多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI）和二异氰酸己二酯等。

一般配方为：己内酰胺:氢氧化钠:TDI = 1:0.004:0.003（摩尔）。若用乙酰基己内酰胺作助催化剂，则配比为1:0.004:0.005（摩尔）。

单体浇铸聚酰胺在聚合时根据脱水工艺的不同可分为两种工艺过程：

1）真空法　将单体己内酰胺加热熔融，加入氢氧化钠分散于熔体中，升温抽真空脱水，真空度大于99.75 kPa，在130~140℃温度下保持10~15 min，停止抽真空，搅拌下加入助催化剂，然后迅速均匀地浇铸到150~160℃的模具中，约经15~20 min聚合完毕，缓慢冷却，取出浇铸产品，再经沸水热处理1 h即可。

2）氮气法　将己内酰胺单体加热到110℃，加入氢氧化钠，在搅拌下通氮气脱水约30 min，再升温至140℃，加入助催化剂，加速通氮气搅拌15 min，然后浇铸到160℃的模具中聚合，经20~30 min即可聚合完毕。后处理工艺同真空法。

单体浇铸聚酰胺与一般纯聚酰胺相比，其性能特点有：①力学性能更好。MC尼龙的相对分子质量比一般尼龙高1倍，约为3.5万~7万，所以强度高，韧性好，抗冲击。②具有一定的吸音性。③具有良好的回弹性。④具有良好的耐磨性和自润滑性。⑤具有与其他材料不粘接的特性。⑥比一般尼龙吸水率低，吸水速度慢，制品的尺寸稳定性优于一般尼龙。⑦生产工艺简单，特别适合制造大型制件和小批量产品。MC尼龙的基本性能见表2.3-14。

表2.3-14 单体浇铸聚酰胺的基本性能

性能	单位	典型值
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.15~1.16
拉伸强度	MPa	78~88
断裂伸长率	%	10~50
拉伸模量	MPa	3 000~3 400
弯曲强度	MPa	96~110
弯曲模量	MPa	3 920
缺口冲击韧度	$kJ\cdot m^{-2}$	8.8~12.8
洛氏硬度	R	115~120
熔点	℃	220~223
热变形温度（1.82 MPa）	℃	160~200
长期使用温度	℃	120~150
介电强度	$kV\cdot mm^{-1}$	18~22
介电常数（10^6 Hz）		3.7
介质损耗因素（10^6 Hz）		0.02
体积电阻率	$\Omega\cdot cm$	4.2×10^{15}

1.2.11 反应注射成形聚酰胺

反应注射成形聚酰胺又称RIM尼龙，是在MC尼龙的基础上发展起来的。反应注射成形是一种由高活性的聚酰胺原料在阴离子催化剂的作用下的快速成形技术。反应注射成形聚酰胺首先由美国Monsanto公司于1981年开发成功并用于生产（图2.3-10）。

1）反应注射成形聚酰胺的聚合过程　反应注射成形聚酰胺所用原料常用的有聚醚多元醇、聚丙二醇、聚醚多元胺、聚丁二烯二元醇等。

生产反应注射成形聚酰胺的技术关键之一是选用高反应性的催化剂和聚合引发剂。20世纪90年代初已研制出从原料混合开始到成形制品取出只需1min的阴离子催化剂和聚合引发剂配方。阴离子催化剂可选用吡咯烷酮的钾盐、钠盐和锂盐等；聚合引发剂可选用酰基酰胺、酰氯、异氰酸酯、碳酸酯及尿素等。

反应注射成形聚酰胺的工艺特点是使己内酰胺单体和共聚单体在单体熔点之上和聚合物熔点之下的温度下，在催化剂和聚合引发剂的作用下，在模具内快速成形。图2.3-10示出了RIM尼龙成形工艺示意图。成形设备主要由熔融槽、混合槽、高压混合头（又称注人机）、锁模装置和模具等组成。计量装置多采用活塞式高压计量泵，如添加填料改性，因物料黏度大，可采用渐变式螺杆泵。高压混合头的压力通常为20~30 MPa，注射速度最快可达300~350 kg/min。反应注射成形的锁模力在1 MN以上。模具应设有排气孔，模内装有冷却管，以通循环水导出反应热量及控制模温。

2）反应注射成形聚酰胺的性能　RIM尼龙是己内酰胺与柔性成分的共聚物。通常柔性成分和增强材料的添加量可在40%以内的范围内调节。RIM尼龙与普通尼龙相比，由于含有柔性成分，因而冲击韧性明显提高。其增强制品刚性高，尺寸稳定性好。表2.3-15示出了日本宇部兴产公司增强与未增强RIM尼龙成形制品的性能。

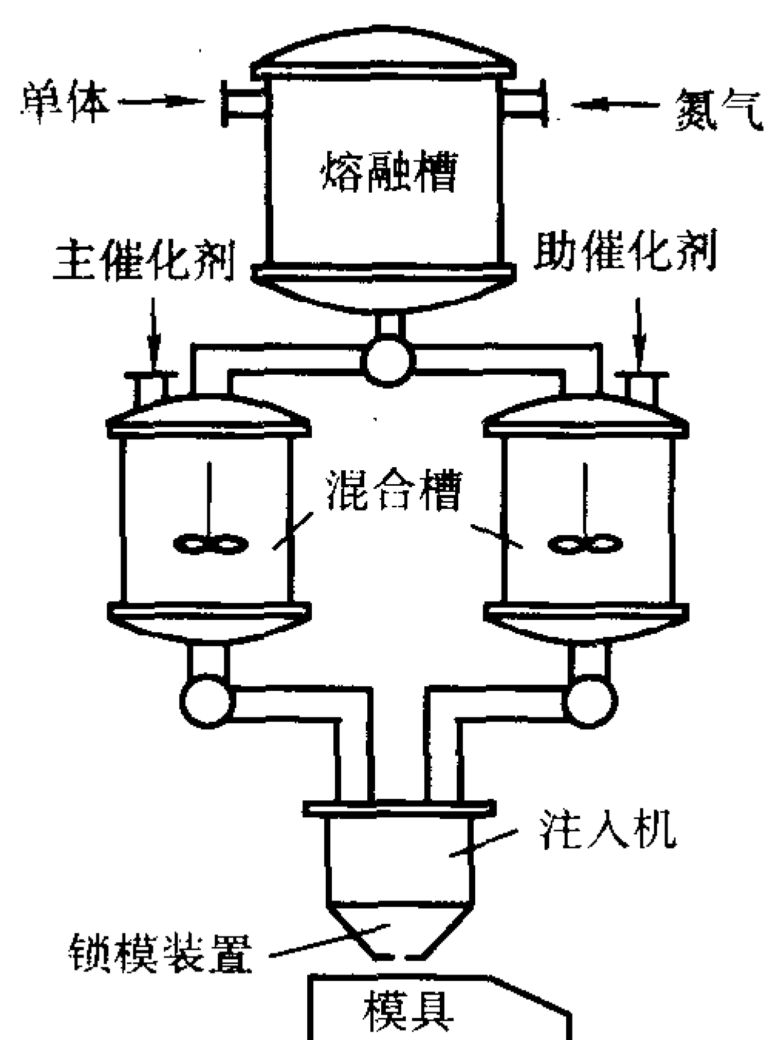


图 2.3-10 反应注射成形聚酰胺工艺过程

表 2.3-15 日本宇部兴产公司增强与未增强 RIM 尼龙成形制品的性能

性能	单位	未增强	20%玻纤增强
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.13	1.27
拉伸强度	MPa	39~42	40~43
拉伸模量	MPa	1 200~1 600	2 200~2 500
断裂伸长率	%	150~250	5~10
弯曲强度	MPa	48~61	75~80
弯曲模量	MPa	1 300~1 700	2 400~2 800
缺口冲击韧度	$kJ\cdot m^{-2}$	55~85	18~20
热变形温度（1.82 MPa）	℃	61	180
成形收缩率	%	2.0	1.0

1.3 共聚聚酰胺

共聚（共缩聚）聚酰胺是由两种或两种以上的聚酰胺单体或聚合体，按一定的比例通过缩聚或高温加压聚合制得的高聚物。根据聚酰胺共聚物的不同结构，共聚改性工艺可分为无规共聚、嵌段/短嵌段共聚、接枝共聚和交替共聚等。

1.3.1 无规共聚聚酰胺

无规共聚聚酰胺的制备通常采用三种工艺：①先制取各分子链节所对应的酰胺盐，再进行溶液缩聚；②二元酸/羧酸酯、二元胺、内酰胺或氨基酸直接熔融聚合；③二元胺和二酰氯进行界面缩聚。在聚合过程中，选择适当的聚合工艺十分重要。无规共聚使聚酰胺分子结构的规整性受到破坏，氢键成键性和结晶性降低，导致聚酰胺材料的物理、力学和光学性能发生很大变化。无规共聚聚酰胺按产品应用主要分为透明聚酰胺、醇溶性和水溶性聚酰胺等。

1）透明聚酰胺　普通聚酰胺是结晶性聚合物，产品为乳白色。要获得透明性，必须抑制结晶体的生成，使其成为非结晶性聚合物。透明聚酰胺的制备从以下三方面入手：①降低结晶度，制得无定形制品；②将晶区尺寸减小到低于可见光波长范围；③通过共混、共聚等手段调节晶区和非晶区的折射率相近。透明共聚聚酰胺经过了以下三个发展阶段：①含复杂侧链的单体与直链脂肪族单体无规共聚；②直链脂肪族单体共聚；③微晶结构单元的共聚。

聚对苯二甲酰三甲基己二胺是由德国 Dynamit Nobel 公司于 1966 年开发成功并实现工业化生产的一种透明聚酰胺。德国许尔斯公司将该透明聚酰胺商业化，商品名为 Trogamid，表 2.3-16 是 Trogamid T5000 和 CX7323 的性能。我国由黑龙江省化工研究所和广州市化工研究所进行过试制。它以具有较多侧链取代基的三甲基己二胺和对苯二甲酸为原料制取。一般先将对苯二甲酸用氯化亚砜经酰氯化反应制得对苯二甲酰氯之后，再和三甲基己二胺进行界面缩聚反应。缩聚产物经过滤、洗涤、干燥得产品。反应式如下：

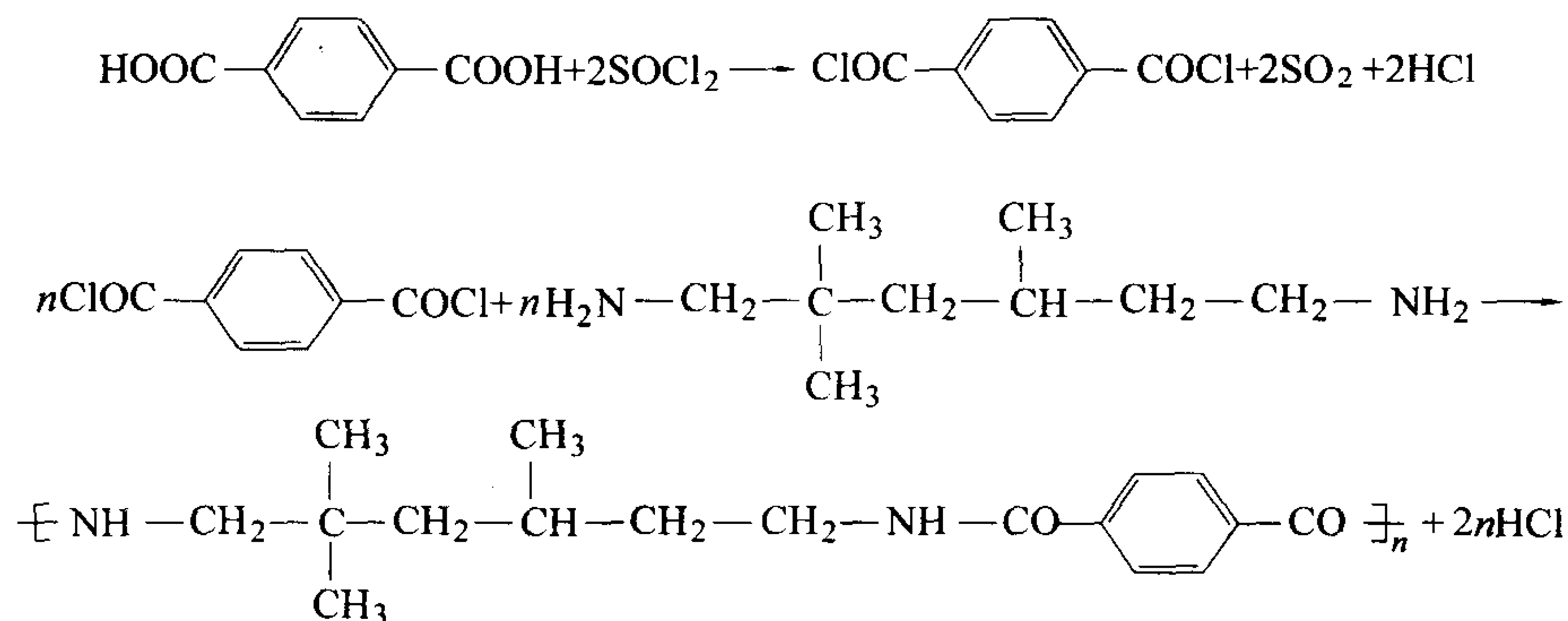


表 2.3-16 Trogamid T5000 和 CX7323 的基本性能

性能	单位	Trogamid T5000	Trogamid CX7323
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.12	1.02
饱和吸水性	%	7.8	3.5
缺口冲击韧度			
25℃	$kJ\cdot m^{-2}$	12	15
-30℃	$kJ\cdot m^{-2}$	8	12
拉伸屈服强度	$N\cdot mm^{-2}$	2 800	1 500
热变形温度	℃	130	105
维卡耐热温度	℃	151	132

近年来，直接用脂肪族单体共聚合成非晶型透明聚酰胺以及合成微晶共聚透明聚酰胺的研究发展很快。Koga 等用己内酰胺、十二烷基酰胺和乙酸合成了透明聚酰胺；Emser 公司用聚酰胺 6/12 共聚合成了透明聚酰胺；Merkle 等合成了微晶共聚透明聚酰胺 PACM12 等。表 2.3-17 给出了透明聚酰胺的一般特性。

表 2.3-17 透明聚酰胺的一般特性

性能	单位	典型值
密度	$g\cdot cm^{-3}$	1.12
透光率	%	85~90
折射率		1.566

续表 2.3-17

性能		单位	典型值
拉伸强度		MPa	60
断裂伸长率		%	70
弯曲强度		MPa	126
弯曲模量		MPa	2 900
冲击韧度			
无缺口，	20℃	kJ/m^2	不断
缺口，	20℃	kJ/m^2	10～15
长期使用温度		℃	90
维卡软化温度		℃	145
收缩率		%	0.5
体积电阻率		Ω·cm	5×10^{14}
介电强度		kV/mm	25

2）醇和水溶性共聚聚酰胺　大多数聚酰胺不溶于非极性溶剂，只溶于某些强极性溶剂，因而限制了它的应用。要提高聚酰胺的溶解性，从化学结构的角度来看，要破坏分子结构的规整性，减少氢键的成键率，降低分子之间的相互作用力。制备可溶性聚酰胺的工艺设计，主要从以下几方面入手：①几种链长不同的低熔点聚酰胺无规共聚；②导入脂环或杂环；③利用聚酰胺氮原子的取代作用；④在聚酰胺分子的主链段中引入O、S、P、Si等杂原子。

醇溶性共聚聚酰胺是指可溶于甲醇、乙醇、丙醇和其他低碳脂肪醇的多元共聚聚酰胺。在这些醇中加入少量水、三氯乙烯、氯仿、四氯化碳、甲酸、乙酸、苯甲醇等混合溶剂，也是它的良好溶剂。表2.3-18列入了已知可溶于醇的共聚聚酰胺的组成。表2.3-19列入聚酰胺6/66二元醇溶共聚聚酰胺的制备条件，在聚酰胺66盐的缩聚过程中，加入不同摩尔比的己内酰胺进行共缩聚，就可制得不同程度的醇溶性共聚聚酰胺。

表 2.3-18　可溶于醇的共聚聚酰胺的组成

共聚聚酰胺组成	组分质量比例%	熔点℃
聚酰胺 6/66	75/25～50/50	171～180
聚酰胺 1010/66/6	40/30/30	165～172
聚酰胺 66/6/610	37/44/19	150～160
聚酰胺 6/66/610＋增塑剂		140～160
聚酰胺 6/66/610/12		120～140

表 2.3-19　聚酰胺 6/66 二元醇溶共聚聚酰胺的制备条件

组分（摩尔比）/%		反应温度/℃	反应压力/MPa	熔点/℃	备注
己内酰胺	聚酰胺 66 盐				
85	15	255	1.2～1.4	176～178	
80	20	260	1.2～1.4	172～174	
75	25	260	1.2～1.4	171～172	醇溶性
70	30	265	1.2～1.4	170～171	醇溶性
60	40	265	1.2～1.4	180	醇溶性
50	50	270	1.2～1.4	180	醇溶性
100	0	250	1.8	215	
0	100	278	1.8	265	

共聚聚酰胺的醇溶液可与环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、三聚氰胺树脂、脲醛树脂和硝化纤维素等掺混，用作胶黏剂、涂料、电线涂覆料、印刷板等。制品具有良好的耐磨性、耐油性、耐化学药品性、耐碱性、耐臭氧性、强韧性、弹性回复性、柔软可挠性和耐热性。表2.3-20是多元共聚聚酰胺的熔点与共聚组分的关系。表2.3-21是日本东丽公司醇溶性聚酰胺的基本性能。

表 2.3-20　多元共聚聚酰胺的熔点

多元共聚聚酰胺的组成	熔点/℃
聚酰胺 6/66/610/12：30/15/15/30	85～90
30/10/30/30	91～99
45/25/25/5	140～145
聚酰胺 6/66/69/12：25/20/20/35	95～100
30/20/30/20	98～106
30/10/30/30	92～98
聚酰胺 6/66/612/12：30/10/30/30	95～102
聚酰胺 6/66/11/12：35/10/35/20	100～105
30/20/20/30	90～95
25/25/25/25	95～100
聚酰胺 6/610/11/12：35/10/35/20	100～108
30/20/25/25	82～90
30/20/20/30	95～100

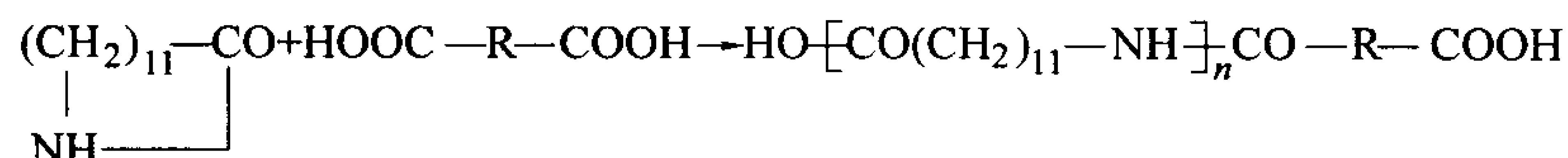
表 2.3-21　日本东丽公司醇溶性聚酰胺的基本性能

性能		单位	CM4000	CM8000
密度		$g\cdot cm^{-3}$	1.13	1.12
熔点		℃	140	128
吸水率				
20℃，水中，	平衡	%	12.5	12.0
20℃，65%RH，	平衡	%	2.0	2.0
热变形温度（0.45 MPa）		℃	43	36
拉伸屈服强度	－40℃	MPa	102	94
	23℃	MPa	23.5	21.5
	76℃	MPa	9	7
拉伸屈服伸长率	－40℃	%	8.0	8.0
	23℃	%	7.6	15.5
	76℃	%	22	24
拉伸断裂伸长率	－40℃	%	<100	<100
	76℃	%	<100	<100
洛氏硬度（23℃）		R	78	54
体积电阻率		Ω·cm	10^{13}	—
介电强度		$kV\cdot mm^{-1}$	16.8	—

1.3.2　嵌段共聚聚酰胺

聚酰胺系列热塑性弹性体（TPAE）是一种典型的嵌段共聚物。硬链段用耐热性高的结晶性尼龙，可用聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12等脂肪族聚酰胺，也可用芳香族聚酰胺，在实际工业生产中，以聚酰胺12为主；软链段是双端羟基聚四亚甲基醚（PTMG）、聚丙二醇（PPG）、脂肪族双端羟基聚酯。TPAE大致可分为聚醚酯嵌段酰胺和聚醚嵌段酰

胺两类。它的典型制法是，把 ω-十二内酰胺，双端羟基聚四亚甲基醚和二酸（如己二酸，十二碳二酸等）加入釜内，在具有内酰胺开环条件下进行反应，得到末端有羧基的聚酰胺 12 低聚物，再减压聚合制成聚醚酯酰胺，反应式如下：





聚酰胺热塑性弹性体是德国许尔斯公司于 1979 年首先在市场上出售。1987 年日本宇部兴产公司开发成功，并利用该技术生产"UBE 聚酰胺弹性体"。表 2.3-22 是日本宇部兴产公司生产的 PAE1200 的性能。

表 2.3-22 日本宇部兴产公司生产的 PAE1200 的性能

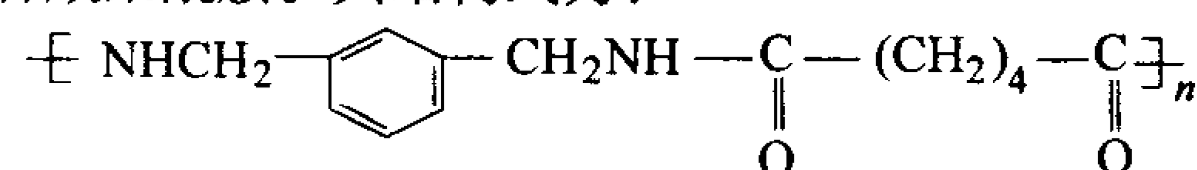
指标	一般品级			特殊品级		
	1200U2	1201U2	1202U2	1203U2	1200U2	1201U2
相对密度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.24	1.24
熔点/℃	154	165	137	171	157	165
吸水率(23℃,水中24 h)/%	0.5	0.8	0.3	0.9	0.4	0.6
拉伸强度/MPa	8.8	18.6	5.5	24.5	10.8	20.6
伸长率/%	>300	>300	>300	>300	>300	>280
弯曲强度/MPa	6.9	15.7	3.9	22.6	7.8	17.6
弯曲模量/MPa	147	362	61	495	157	420
悬臂梁缺口冲击强度/$J \cdot m^{-1}$	NB	187	NB	120	80	140
硬度（邵氏 D）	56	65	42	71	58	65

1.4 芳香族聚酰胺

芳香族聚酰胺主要包括半芳香族和全芳香族聚酰胺。半芳香族聚酰胺是在脂肪族聚酰胺的主链上部分引入芳环，主要品种有：聚己二酰间苯二胺（MXD6）、聚对苯二甲酰己二胺（DA6T）、聚对苯二甲酰壬二胺（PA9T）。全芳香族聚酰胺的主要品种有：对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）、聚对苯甲酰胺（PBA）和聚间苯二甲酰间苯二胺（PMIA）。全芳香族聚酰胺主要用于生产高强度、高模量的合成纤维。

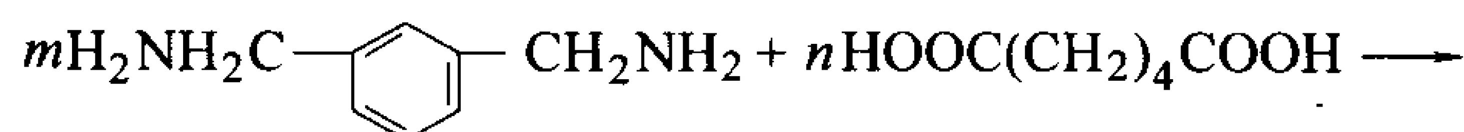
1.4.1 聚己二酰间苯二胺

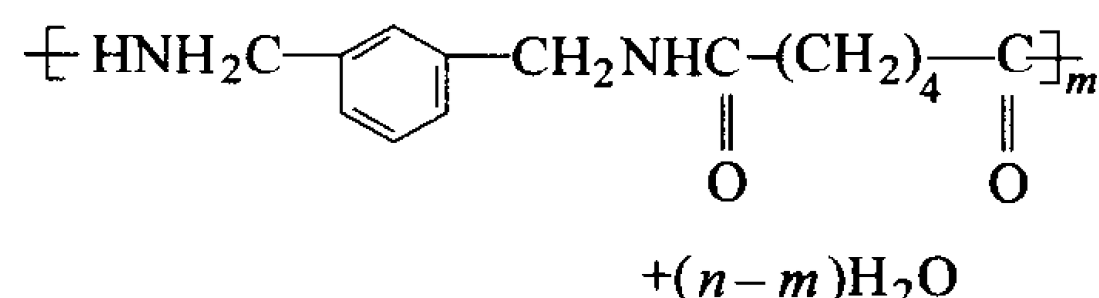
1）聚己二酰间苯二胺的合成 聚己二酰间苯二胺，俗称尼龙 MXD6，是由己二酸与间苯二胺缩聚得到的结晶性半芳香族聚酰胺。其结构式为：



20 世纪 50 年代，Lum 等用间苯二甲胺和己二胺为原料，合成了结晶性的聚酰胺树脂，即 MXD6，初期主要用于制造高性能纤维，目前主要用作工程塑料。目前全球主要的 MXD6 生产厂家是日本的三菱瓦斯化学公司和东洋纺织公司。

尼龙 MXD6 的聚合方法有两种：一种是直接缩聚法，即己二酸与间苯二胺直接进行熔融缩聚，此法最关键的问题是由分子量增长所产生的体系黏度增加时，反应釜的传热系数下降而影响缩聚反应速度；另一种是将两单体制成盐，然后在加热加压条件下进行缩聚。其反应式如下：





$+(n-m)H_2O$

2）聚己二酰间苯二胺的性能 尼龙 MXD6 是一种结晶性半芳香族聚酰胺，其主要性能见表 2.3-23。

表 2.3-23 尼龙 MXD6 的基本性能

性能	单位	典型值
密度	$g \cdot cm^{-3}$	1.22
吸水率		
20℃，水中，24 h	%	5.8
20℃，65%RH，平衡	%	3.1
玻璃化转变温度	℃	75
熔点	℃	243
热变形温度（1.82 MPa）	℃	96
线胀系数	$10^{-5}K^{-1}$	5.1
成形收缩率	%	1.0
拉伸强度	MPa	101
断裂伸长率	%	2.3
拉伸模量	MPa	4 800
弯曲强度	MPa	160
弯曲模量	MPa	4 500
缺口冲击强度	$J \cdot m^{-1}$	20
洛氏硬度	M	108

1.4.2 聚对苯二甲酰己二胺

聚对苯二甲酰己二胺，俗称尼龙 6T（PA6T），是由 1，6-己二胺与对苯二甲酰氯缩聚得到的半芳香族聚酰胺。其聚合方法有界面缩聚法和固相缩聚法，聚合过程与 MXD6 相似。尼龙 6T 主要由日本三井石油化学工业公司开发。

尼龙 6T 的最大特点是耐高温，熔点为 370℃，玻璃化转变温度为 180℃，可在 200℃下长期使用，其次是高强度、尺寸稳定、耐焊接性好、高温下线膨胀系数小，且耐药品性能优良。同时，耐磨擦性能好，耐疲劳和耐蠕变性良好，可在苛刻条件下使用，制品的形状保持较好，翘曲率低。主要用于汽车部件如油泵盖、空气滤清器，耐热电器部件如电线束接线板、断熔器等。

PA6T 可与多种聚合物共混，得到一系列高性能共混材料。主要品种有：PA6T，改性 PA6T，PA6/6T，PA66/6T 等。表 2.3-24 是改性 PA6T 材料的性能。表 2.3-25 是 PA6T 系列材料与其他耐热聚合物材料的性能对比。

1.4.3 聚对苯二甲酰壬二胺

聚对苯二甲酰壬二胺，俗称尼龙 9 T（PA9T），是由壬二胺与对苯二甲酸熔融缩聚制得的半芳香族聚酰胺。其缩聚方法与尼龙 6 T 相似。尼龙 9 T 主要由日本可乐丽公司开发生产。

表 2.3-24 改性 PA6T 材料的性能

性能		单位	A335	A350	AE4200	AE2230
玻璃纤维含量		%	35	50	0	30
密度		$g \cdot cm^{-3}$	1.48	1.63	1.10	1.37
抗拉强度		MPa	240	250	77	160
断裂伸长率		%	3	2	40	3.5
弯曲强度		MPa	360	430	100	240
弯曲模量		GPa	12.2	15.0	2.4	8.5
缺口冲击强度		$J \cdot m^{-1}$	120	140	150	100
无缺口冲击强度		$J \cdot m^{-1}$	500	NB	NB	650
洛氏硬度		M	110	110	60	90
熔点		℃	320	320	320	320
玻璃化转变温度		℃	125	125	125	125
热变形温度（1.82 MPa）		℃	310	310	130	290
线胀系数		$10^{-5}K^{-1}$	2.0	1.8	8.0	2.5
成形收缩率		%	0.3	0.2	0.9	0.4
吸水率	23℃，24 h	%	0.3	0.2	0.3	0.3
	100℃，24 h	%	1.8	1.2	2.6	1.8

表 2.3-25 PA6T 系列材料与其他耐热聚合物性能比较

性能	单位	改性PA6T	PA6/6T	PA66/6T	PPA	PPS
玻璃纤维含量	%	30	35	30	33	40
拉伸强度	MPa	156.8	219.9	176.4	223.4	171.5
断裂伸长率	%	2	3	5	5	1.6
弯曲强度	MPa	245	—	274.4	316.5	245
弯曲模量	MPa	9 310	11 995	8 330	12 054	12 740
缺口冲击韧度	$kJ \cdot m^{-2}$	7.84	13.0	9.8	10.0	8.8
热变形温度（1.82 MPa）	℃	295	255	290	285	265
成形收缩率	%	0.4	0.3	—	0.2	0.2
吸水率（23℃，4 h）	%	0.3	—	0.2	0.2	0.02

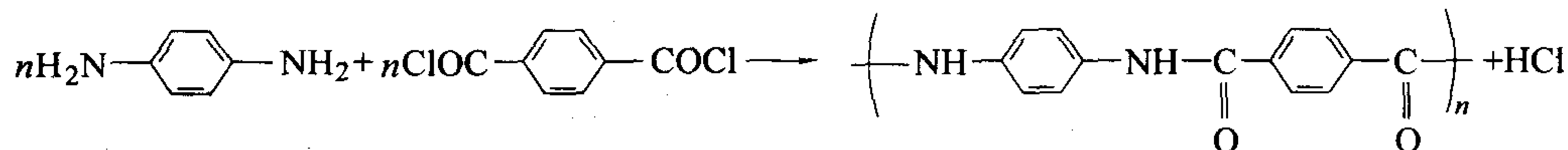
尼龙9T的突出特点是：吸水性小，吸水率为0.17%；耐热性好，具有优良的高温尺寸稳定性和高温刚性，其焊接温度高达290℃；具有优良的成形加工性能，尼龙9T结晶度高，结晶速度快，能快速成形。主要用于电子、电器、信息设备和汽车部件。表2.3-26是PA9T的基本性能。

表 2.3-26 PA9T 的基本性能

性能	单位	典型值
密度	$g \cdot cm^{-3}$	1.14
拉伸强度	MPa	92
断裂伸长率	%	20
弯曲强度	MPa	120
弯曲模量	GPa	2.61
缺口冲击强度	$J \cdot m^{-1}$	79
洛氏硬度	M	94
熔点	℃	308
玻璃化转变温度	℃	126
热变形温度（1.82 MPa）	℃	143
线胀系数	$10^{-5}K^{-1}$	5～16
成形收缩率	%	1.5
体积电阻率	$\Omega \cdot cm$	10^{16}
表面电阻率	Ω	10^{16}
介电强度	$kV \cdot mm^{-1}$	32

1.4.4 聚对苯二甲酰对苯二胺

1）聚对苯二甲酰对苯二胺的合成 聚对苯二甲酰对苯二胺，简称PPTA，是由对苯二甲酰氯和对苯二胺缩聚而得到的全芳香族聚酰胺，能制成高强度、高模量纤维。杜邦公司在20世纪60～70年代开发该类聚酰胺纤维，商品名为Kevlar。我国称为芳纶Ⅱ。PPTA的合成方法有低温溶剂法、低温界面缩聚法、高温催化法和气相聚合法。PPTA的合成有两个特点：一是聚合反应速度很快，生成的聚合物不溶于溶剂；二是反应过程发生相态变化，即反应体系由液态很快变成固态，聚合用有机溶剂均为极性有机化合物。聚合工艺采用间歇聚合或连续聚合。连续聚合要求严格的单体摩尔比，聚合后期需要强混合捏合作用才能制备高分子量的PPTA。聚合设备主要是双螺杆挤出机。制备PPTA的反应式为：



2）聚对苯二甲酰对苯二胺的性能 PPTA属于高刚性聚合物，其分子结构具有高度的对称性和规整性，大分子链之间形成很强的氢键。PPTA具有高强度、高模量、耐高温、热收缩小、尺寸稳定性好等优点。PPTA的缺点主要有耐疲劳性和耐压性能较差。表2.3-27列出了PPTA纤维与聚酯纤维的性能对比。表2.3-28是PPTA薄膜的性能。

表 2.3-27 PPTA 纤维的基本性能

性能	Kevlar-29	Kevlar-49	聚酯纤维
拉伸强度/MPa	2 810	2 810	1 140
拉伸模量/MPa	63 300	126 600	14 060
断裂伸长率/%	3.6	2.5	14.5
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.44	1.44	1.38

表 2.3-28 PPTA 薄膜的基本性能

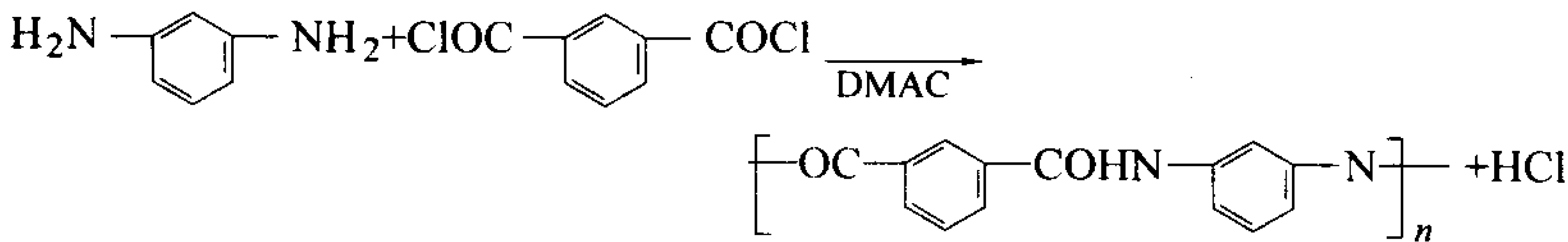
性能	单位	典型值
拉伸强度	MPa	200
断裂伸长率	%	40～60
维卡软化温度	℃	280
体积电阻率	$\Omega \cdot cm$	6×10^{15}
介质损耗因素		0.03
介电常数		7
介电强度	$kV \cdot mm^{-1}$	200

1.4.5 聚间苯二甲酰间苯二胺

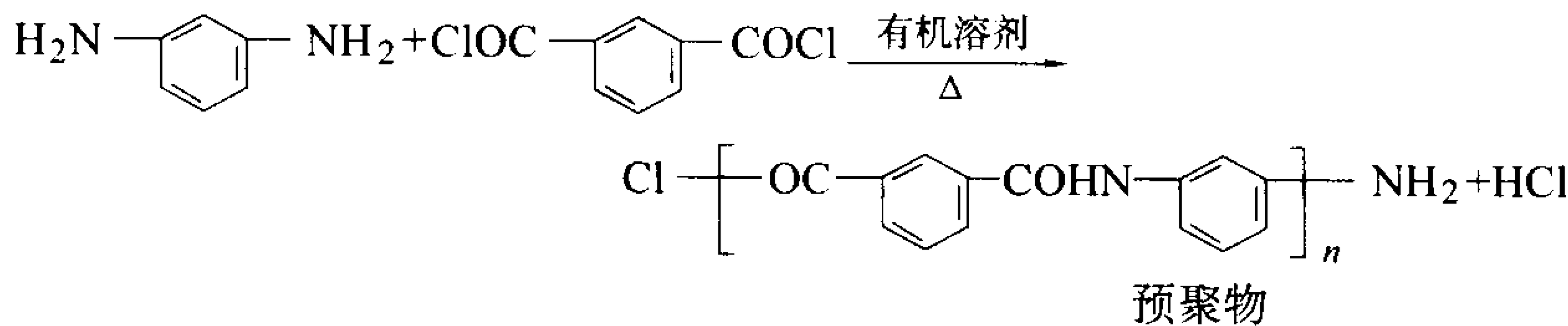
聚间苯二甲酰间苯二胺，简称PMIA，是由间苯二胺和

间苯二甲酰氯缩聚得到的全芳香族聚酰胺，与 PPTA 一样可纺成纤维，杜邦公司的商品名为 Nomex，日本帝人公司的商品名为 Conex。

1）聚间苯二甲酰间苯二胺的合成 合成 PMIA 一般有两种工艺路线。一为低温溶液聚合法，用二甲基乙酰胺做溶剂，在低温下，间苯二甲酰氯和间苯二胺按配比进行缩聚反应，得到聚合原液直接纺丝，其聚合反应如下：



二为界面缩聚法。界面缩聚分两步进行。第一步，间苯二胺、间苯二甲酰氯溶于不含酸受体的极性有机溶剂中，反应生成末端具有活性的低聚物，随聚合的进行，生成的低聚物呈固体粉末状析出：



第二步，将低聚物加入碱性水溶液中，使低聚物进一步缩聚得到高分子量的疏松的 PMIA 粉末，经分离水洗得到最终产品：



2）聚间苯二甲酰间苯二胺的性能 PMIA 与 PPTA 具有类似的结构特征，其最明显的优点是耐高温和耐低温性能优良，同时具有一定的阻燃性，其氧指数达到 30。PMIA 的基本性能见表 2.3-29。PMIA 的电性能优良，在长期热老化过程中，表面电阻和体积电阻保持不变，并且在受潮情况下还能保持比云母还要好的电气绝缘性。表 2.3-30 列出了不同环境条件下杜邦公司 Nomex 的电性能。

表 2.3-29 PMIA 的基本性能

性能	单位	典型值
密度	$g \cdot cm^{-3}$	1.33 ~ 1.36
拉伸强度	MPa	80 ~ 120
断裂伸长率	%	6
布氏硬度	MPa	340
结晶熔点	℃	340 ~ 360
维卡软化温度	℃	270
热分解温度	℃	450
脆化温度	℃	−70
体积电阻率	Ω·cm	$2 \sim 4 \times 10^{14}$
介电强度	$kV \cdot mm^{-1}$	65 ~ 92

表 2.3-30 不同环境条件下杜邦公司 Nomex 的电性能

性能	常态	受潮 48 h	浸水 48 h	130℃	180℃
表面电阻率/10^{12}Ω	60	13	2.6	6	5
体积电阻/10^{11}Ω·cm	4 000	7	3	500	400
介质损耗因数(10^6 Hz)	0.043	0.044	0.051	0.047	0.041
介电常数	4.66	4.46	5.07	4.70	4.10
介电强度/$kV \cdot mm^{-1}$	92.4	73.9	69.2	101	92.4

1.5 聚酰胺的加工

1.5.1 聚酰胺的加工特性

1）聚酰胺的熔点和加工温度 聚酰胺是具有高熔点的结晶性聚合物，其熔点都较高并且十分明显。某些品种的聚酰胺熔点与分解温度很接近，如聚酰胺 46 的熔点为 290℃，在 300℃时开始分解，约 330℃时，会产生严重的裂解，一般地讲，聚酰胺的分解温度在 300℃以上，几种聚酰胺的熔点列于表 2.3-31。

表 2.3-31 不同品种聚酰胺的熔点

聚酰胺种类	熔点/℃	聚酰胺种类	熔点/℃
聚酰胺 6	215	聚酰胺 46	290
聚酰胺 66	255	聚酰胺 610	215
聚酰胺 11	185	聚酰胺 612	210
聚酰胺 12	175		

聚酰胺 6 的加工温度范围较宽，聚酰胺 610、聚酰胺 1010、聚酰胺 11、聚酰胺 12 等品种也较易把握，但聚酰胺 66 和聚酰胺 46 的加工温度范围很窄，大约在 3 ~ 10℃之间调节，靠近熔点时物料塑化不好，偏离熔点太多时则引起降解，聚酰胺 46 虽不像聚酰胺 66 那么难以控制，但因其熔点很接近分解温度，所以，其加工温度只能在一个很小范围内调节。

2）聚酰胺的加工流动性 聚酰胺的熔点较高，但其熔体流动性很好，很容易充模成形。聚酰胺的流变特性是剪切速率增加时，其表现黏度下降幅度不大，但熔体表观黏度随温度的变化较明显，特别是聚酰胺 66 和聚酰胺 6 更为突出。因此，一般在料筒前端加装止逆环，以防止倒流。

3）聚酰胺的成形收缩率 聚酰胺是结晶性聚合物，而且大部分聚酰胺的结晶度较高，聚酰胺 46 更属于高结晶性聚合物。由于结晶的存在，聚合物从熔融状态冷却时，因温度变化引起体积收缩，熔融与固化及结晶化之间存在较大的比容积变化。成形收缩率与制品厚度，模具温度有关，也与结晶度有关。影响成形收缩的因素见表 2.3-32。

通过对聚酰胺的改性与成形工艺的控制可以适当调节成形收缩率。因此，对不同要求的制品，应采用不同的控制方法，以达到提高制品尺寸稳定的目的。表 2.3-33 是不同种类聚酰胺的加工条件与成形收缩率。

表 2.3-32 影响成形收缩的因素

因素	对成形收缩的影响	因素	对成形收缩的影响
注塑保压时间增加	收缩降低	模具温度升高	收缩增加
注塑保压压力增加	收缩降低	总循环时间增加	收缩降低
熔体温度升高	收缩降低	制件厚度增加	收缩增加

表 2.3-33 不同种类聚酰胺的加工条件与成形收缩率

聚酰胺种类	密度 /g·cm^{-3}	熔点 /℃	加工温度 /℃	模具温度 /℃	成形收缩率 /%
PA6	1.13	220	238～270	20～90	1.3
PA66	1.14	255	280～305	40～90	1.5
PA46	1.18	290	295～310	80～120	0.7～2.0
PA610	1.08	225	255～280	20～90	1.2
PA612	1.07	219	232～288	38～71	1.1
PA1212	1.02	184	250～260	38～49	1.2
PA11	1.04	186	210～280	40～60	1.9
PA12	1.01	178	240～285	40～80	1.1～1.4
MXD6	1.21	243	250～290	120～150	1.4
TMDT	1.12		250～320	60～120	0.5

4）聚酰胺的吸湿性对成形制品及产品质量的影响　在不同种类的聚酰胺中，大分子链结构的不同，其吸湿性也不同，其中较大的是聚酰胺 6 和聚酰胺 66。聚酰胺 6 的饱和吸水率为 2.8%，聚酰胺 66 的饱和吸水率为 2.5%，聚酰胺 610 为 1.4%，聚酰胺 1010 为 0.8%。表 2.3-34 列出部分聚酰胺的吸水率。

表 2.3-34 不同品种聚酰胺的吸水率

聚酰胺种类	推荐熔融加工最大含水量/%	平衡含水量（23℃）	
		50% RH	100% RH
PA6	0.2	2.8	9.5
PA66	0.2	2.5	8.5
PA46	—	3.8	13.0
PA610	0.2	1.4	3.3
PA612	0.1	1.3	3.0
PA11	0.1	1.0	1.9
PA12	0.1	0.8	1.6
MXD6	0.2	1.9	5.8
TMDT	0.1	3.0	5.5

1.5.2 聚酰胺常用加工方法

聚酰胺可用多种方法成形，如注射、挤出、模压、烧结、浇铸以及流化床浸渍涂覆等。下面分别介绍各种成形方法的特点和工艺要求。

（1）聚酰胺的注射成形

1）原料干燥　为使聚酰胺顺利成形和确保制品质量，成形前对聚酰胺粒料必须进行干燥处理。经处理后的聚酰胺含水量应小于 0.1%。干燥时应防止聚酰胺粒料氧化变色，这是因为酰胺基对氧敏感，容易发生氧化降解。表 2.3-35 列举了常用的干燥方法和条件。

表 2.3-35 聚酰胺的常用干燥方法和条件

干燥方法	干燥条件
常压热风干燥法	干燥时间 20～24 h 干燥温度 80～90℃ 最大料层厚度 25 mm
真空干燥法	干燥时间 12～16 h 干燥温度 100～110℃ 最大料层厚度 50 mm
沸腾干燥法	干燥时间 15～30 min 干燥温度 110℃ 加料量 40～80 kg

2）注塑温度　主要包括料筒温度和喷嘴温度。料筒温度主要应根据聚酰胺的熔点和熔体黏度来确定，一般都高于聚酰胺的熔点。为使加料顺利，料斗区应予以冷却。为确保喷嘴温度，应在喷嘴处单独装配电热器，以便调整和控制喷嘴温度。

3）注塑压力　注射压力的大小主要取决于熔体在成形温度下的流动性。流动性好的聚酰胺品种注射压力低，反之则高。另外，聚酰胺熔体具有遇冷快速凝固的特性，聚酰胺制品必须在较高的注射速率下成形，为了减少制品内应力，保压时的压力不宜过大。

4）成形周期　聚酰胺注射成形周期与其成形温度、制品厚度等有关。成形温度高，制品薄，成形周期应适当延长。由于聚酰胺熔体的冷却会产生较大的收缩，因此应酌情延长保压时间。

5）模具温度　模具温度应根据制品的厚度和对性能的要求而定。模具温度直接影响制品的性能。一般说来，模温高时，制品冷却缓慢，结晶度高，能生成均匀的球晶结构，制品的拉伸强度、抗弯强度、模量和硬度等均有所提高，但伸长率有所降低。对于形状复杂的聚酰胺薄壁制品和厚壁制品，均应适当提高模温。对于薄壁制品是为了防止熔体过早凝固，确保熔体充满型腔，对于厚壁制品是为了防止制品内部产生凹陷、气泡和较大的内应力。

各类聚酰胺的注塑工艺见表 2.3-36（PA6），表 2.3-37（PA66），表 2.3-38（PA1010），表 2.3-39（PA46），表 2.3-40（其他 PA）。聚酰胺注塑过程中的常见问题及解决办法见表 2.3-41。

表 2.3-36 聚酰胺 6 的参考注塑工艺

制品厚度/mm		<3		3～6		>6
浇口直径/mm		1.0		1.0～3.0		3.0～4.5
浇口长度/mm		最大为 1		最大为 1.5		浇口的 1/2
注塑机类型		柱塞式	螺杆式	柱塞式	螺杆式	
料筒温度/℃	后部	240～260	210～220	240～260	210～220	230～260
	中部	230～250	210～240	220～250	210～230	240～260
	前部	230～250	210～240	220～250	210～230	240～260
	喷嘴	230～250	210～230	210～230	210～225	210～230
模具温度/℃		20～80	20～80	20～80	20～80	25～85
注塑压力/MPa		90～200	60～120	80～200	60～120	85～160
注射周期/s		5～20	5～20	10～40	10～40	20～60
总成形周期/s		20～50	20～50	25～70	25～70	40～120
螺杆转速/r·min^{-1}		—	50～120	—	50～120	—

表 2.3-37　聚酰胺 66 的参考注塑工艺

制品厚度 mm		<3		3~6		>6
浇口直径/mm		0.75~2.0		0.75~3.0		3.0~4.5
浇口长度/mm		0.75		0.75~3.0		3.0~4.5
注塑机类型		柱塞式	螺杆式	柱塞式	螺杆式	
料筒温度/℃	后部	270~280	240~270	270~280	240~270	260~280
	中部	260~270	260~280	260~270	260~280	270~290
	前部	255~270	270~290	255~270	270~290	270~290
	喷嘴	250~260	270~280	250~260	270~280	270~290
模具温度/℃		20~90	20~90	20~90	20~90	82~94
注塑压力/MPa		80~220	60~150	80~220	60~150	105~510
注射周期/s		10~20	10~20	15~40	15~40	>45
总成形周期/s		25~50	25~50	30~70	20~70	>70
螺杆转速/$r \cdot min^{-1}$		—	50~120	—	50~120	—

表 2.3-38　聚酰胺 1010 的参考注塑工艺

工艺条件		聚酰胺 1010	玻璃纤维增强聚酰胺 1010	聚酰胺 1010/PE 合金
料筒温度/℃	后部	190~210	200~210	200~210
	中部	200~220	220~230	210~220
	前部	220~230	230~235	220~230
	喷嘴	200~210	210~220	200~210
模具温度/℃		40~60	40~80	40~60
注射压力/MPa		60~80	60~120	60~80
注射总周期/s		30~50	约 50	30~50

表 2.3-39　聚酰胺 46 的参考注塑工艺

工艺条件		聚酰胺 46	阻燃聚酰胺 46	玻璃纤维增强聚酰胺 46	聚酰胺 46/聚酰胺 66
料筒温度/℃	后部	270~280	270~275	270~280	270~280
	中部	290~295	280~290	290~295	280~290
	前部	295~300	295~300	300~305	290~295
	喷嘴	300	295~300	300	290~295
模具温度/℃		80~120	80~120	80~120	60~100
注射压力/MPa		50~100	50~100	50~120	50~120
注射总周期/s		30~40	30~40	30~60	30~50

表 2.3-40　其他聚酰胺的参考注塑工艺

工艺条件		聚酰胺 11	聚酰胺 12	聚酰胺 610	聚酰胺 612	MXD6
料筒温度/℃	后部	170~175	170~180	190~200	200~210	230~265
	中部	185~190	180~190	210~220	220~225	240~250
	前部	190~220	200~230	220~225	230~240	250~255
	喷嘴	200~210	200~210	210~215	225~230	250
模具温度/℃		40~60	40~80	40~80	40~70	120~150
注射压力/MPa		40~50	40~60	60~80	60~100	30~50
注射总周期/s		30~50	30~50	30~70	30~70	20~30

表 2.3-40　聚酰胺注塑过程中的常见问题及解决办法

反常现象	产生原因	克服方法
制品注射不足	1）注射机塑化能力不足 2）物料流动性差 3）浇口截面积过小 4）制品厚度较小 5）排气不良	1）改用大型注射机 2）提高料筒及喷嘴温度 3）提高注射速率或增大浇口 4）提高模温，选择低黏度品种 5）增强排气
溢边	1）物料温度过高 2）注射压力过大 3）合模力不足	1）降低料筒温度 2）降低注射压力，减小注射时间 3）增加合模力 4）选择高黏度品种
缩孔、气泡	1）制品冷却收缩形成真空 2）物料干燥不好 3）成形时带入空气 4）供料不足	1）提高注射压力和物料供给量 2）提高注射速度，延长注射时间 3）降低料筒温度 4）加大浇口截面积，缩短流道 5）控制模温均匀性
熔接痕	1）物料的合流 2）物料温度过低 3）模温过低 4）排气不良 5）注射压力过小，速度过慢	1）提高料筒和喷嘴温度 2）改变浇口位置和流道设计 3）提高模温 4）提高注射压力和注射速度 5）添加润滑剂改变物料流动性
银纹和斑纹	1）物料受污染 2）干燥不好 3）排气不良 4）脱模剂过多 5）模温过低或不均匀 6）物料降解	1）加强物料干燥 2）增大注射压力 3）清洁模腔，减小模腔粗糙度值 4）提高模温，降低喷嘴温度 5）清洁料筒，控制原料质量 6）增大模具冷料井 7）减少脱模剂和润滑剂用量
翘曲变形	1）成形时残余应力松弛 2）制品设计不合理 3）模腔冷却时间过短 4）浇口位置不好	1）降低注射压力 2）修改制品设计 3）降低料筒温度，延长冷却时间 4）改变浇口位置
不易脱模	1）脱模斜度过小 2）模具光洁度差 3）脱模剂使用不当 4）注射压力过大	1）增加脱模斜度 2）提高模腔光洁度 3）重新选择脱模剂 4）降低注射压力

（2）聚酰胺的挤出成形

1）原料质量　与注射成形不同，挤出成形对聚酰胺的原料性能要求较高。主要从三个方面要求原料：①相对分子质量。不同挤出产品对聚酰胺的相对分子质量的要求是不同的。一般而言，高相对分子质量的树脂适合挤出棒材、管材和型材；中相对分子质量树脂用作挤出管材、棒材和渔网丝；低相对分子质量树脂则用作民用纺丝、单丝和电线包覆。②相对分子质量分布。不同挤出产品对聚酰胺的相对分子质量分布的要求也是不同的。挤出棒材、管材等对相对分子质量分布要求不高；对生产单丝、薄壁管材等则要求树脂相对分子质量分布尽量窄。③含水量。原料含水量是聚酰胺挤出成形中控制生产质量的重要指标。一般要求挤出成形用的聚酰胺原料含水量控制在 0.1%以下。

2）成形温度　熔体温度的高低影响稳定挤出及制品尺寸稳定性，熔体温度过高，往往引起出模膨胀，导致制品尺寸变化，边料过多以及冷却困难。熔体温度过低时，树脂塑

化不完全。

3）成形压力 熔体压力通常是指机头的压力。熔体压力受熔体温度、螺杆转速、树脂相对分子质量的影响，在确保原料质量稳定，加热系统控制的条件下，熔体的压力可通过螺杆转速来调节。在生产过程中，用添加多层滤网来控制熔体压力是一个通用的方法。

4）螺杆转速 螺杆转速的大小决定挤出量的多少，螺杆转速决定挤出速度，螺杆转速高，其挤出速度大，反之亦然。一般来讲，螺杆转速要受工序制约，即由整个生产线的生产能力而定。同时，螺杆转速对物料停留时间有较大影响，螺杆转速太快，物料塑化不完全可能影响产品质量。表2.3-41是聚酰胺6的各类挤出产品成形工艺，表2.3-42是不同种类聚酰胺挤出成形单丝的工艺条件。

表2.3-41 聚酰胺6的各类挤出产品成形工艺

工艺条件		薄板	电线包覆	管材
螺杆直径/mm		133.35	133.35	133.35
螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$		60	60	60
长径比		20	20	20
压缩比		3.5	3.5	3.5
加料段深度/mm		2.5	2.5	2.5
料筒温度/℃	后部	238	252	238
	中部	246	257	246
	前部	246	257	246
机头温度/℃		238	252	238
挤出压力/MPa		3.5	3.5	3.5
牵引比		1.5~4.0	1.5~4.0	1.5~4.0

表2.3-42 不同种类聚酰胺挤出成形单丝的工艺条件

工艺条件		聚酰胺6	聚酰胺66	聚酰胺610
料筒温度/℃				
	后部	180~210	210~230	180~200
	中部	210~230	240~260	210~230
	前部	230~240	260~270	230~240
机头温度/℃		240~250	270~280	230~240
喷丝板温度/℃		250~260	270~280	240~245
冷却水温/℃		30~40	40~60	30~40
一次牵引倍数		2.5~3.5	2.5~3.5	2.0~3.0
二次牵引倍数		1.2~1.5	1.0~1.6	1.0~2.0
总牵引倍数		4.5~5.5	3.5~5.5	3.0~5.0

（3）聚酰胺的吹塑成形

对于小型容器的吹塑成形，一般可采用普通的双头式挤出吹塑成形机。对于较大型的中空容器，由于聚酰胺的临界型坯长度一般较短，应选用能够高速挤出的储压式挤出吹塑成形机。螺杆类型以突变型为好。

聚酰胺吹塑成形的塑模必须保持流道畅通，无死角，不形成熔接痕和塑模痕，为此可安装螺旋形导流板。表2.3-43是聚酰胺1010吹塑成形的工艺条件。表2.3-44和表2.3-45是日本宇部兴产公司的用于吹膜成形的聚酰胺材料的性能。

表2.3-43 聚酰胺1010吹塑成形的工艺条件（100 mL瓶）

工艺条件	参数值	工艺条件	参数值
螺杆类型	突变型	充气时间/s	10
螺杆直径/mm	30	冷却时间/s	5
料筒温度/℃		成形周期/s	40
后部	140~170	吹气压力/MPa	0.2~0.3
中部	215~225	吹气方式	顶吹
前部	210~215	吹胀比	2
机头温度/℃	210~215	螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	12
口模温度/℃	180~190		
型胚挤出时间/s	20		

表2.3-44 上吹（空气冷却）法用聚酰胺的性能（宇部兴产）

聚酰胺种类及牌号		熔点/℃	阻隔性	雾度	滑爽性	深度拉伸性能	热稳定性
聚酰胺6	1024B	215	2	1	3	1	3
	1026B2	215	2	1	3	1	3
	1030B	215	2	1	3	1	3
	1024FD1	215	2	1	4	1	3
	1026B1	215	2	1	4	1	3
	1022C2	215	3	1	2	1	3
	1022CM1	215	3	2	2	2	4
聚酰胺6/66	5033B	190	2	2	2	2	2
	5033FDX27	190	2	2	3	2	2
	5034FDX17	190	2.5	3	2.5	3	2
	5034C2	190	3	4	2	2	3
	5034CM4	190	4	2	2	3.5	4
聚酰胺6/12	7024B		1	3	2	4	1

表2.3-45 下吹（水冷）法用聚酰胺的性能（宇部兴产）

聚酰胺种类及牌号		熔点℃	相对黏度	阻隔性	雾度	滑爽性
聚酰胺6	1022FDX23	215	3.56	3	1	3
	1022C2	215	3.80	3	1	3
	1024FDX8	215	3.70	2	1	3
	1022CM1	215	3.70	3	1	3
聚酰胺6/66	5034CM4		4.40	3	1	3
聚酰胺6/12	7024B		2.80	3	1	3

（4）聚酰胺的烧结成形

烧结成形又称粉末冶金，与流化床浸渍涂覆一样，也是粉末加工成形的方法之一。它是在室温下，把聚酰胺粉末和填料等一起混合在模具中压缩预成形，然后把经过预压的毛坯在接近熔点的温度下进行烧结成形。表2.3-46示出了各种聚酰胺烧结成形的工艺条件和性能。

（5）聚酰胺的流化床浸渍成形

聚酰胺可以采用多种方法对金属进行涂覆，如流化床浸渍涂覆、静电涂覆和熔射涂覆等，其中以流化床浸渍涂覆为最常用。近年来以聚酰胺12为主的流化床浸渍涂覆发展得较快。

表 2.3-46 各种聚酰胺烧结成形的工艺条件和性能

工艺条件及性能	聚酰胺 6	聚酰胺 66	10%二硫化钼填充聚酰胺 66	聚酰胺 610
堆积密度/g·cm^{-3}	0.27	0.27	—	0.3
粒径/μm	10～40	10～40	10～40	<50
成形压力/MPa	100～300	200～400	200～400	200～400
烧结温度/℃	210	260	260	210
烧结时间/min	30	30	30	30
冷却时间/h	1～2	1～2	1～2	1～2
体积收缩率/%	2.5	2.5	2.0	2.5
制品密度/g·cm^{-3}	1.11	1.11	1.19	1.04
拉伸强度/MPa	—	25～38	20～37	—
抗压强度/MPa	—	110～140	80～140	—

流化床浸渍涂覆是用气体（一般为空气）使粉末呈流化状态，使加热的金属件浸渍在呈流化状态的聚酰胺粉末中加以涂覆。图 2.3-11 为流化床浸渍涂覆工艺示意图。各种聚酰胺均可采用流化床浸渍涂覆的方法成形，但对于吸水率较大的聚酰胺 6 和聚酰胺 66 等品种来说，涂覆层容易从金属表面剥落。目前主要的品种是聚酰胺 12 和聚酰胺 11。

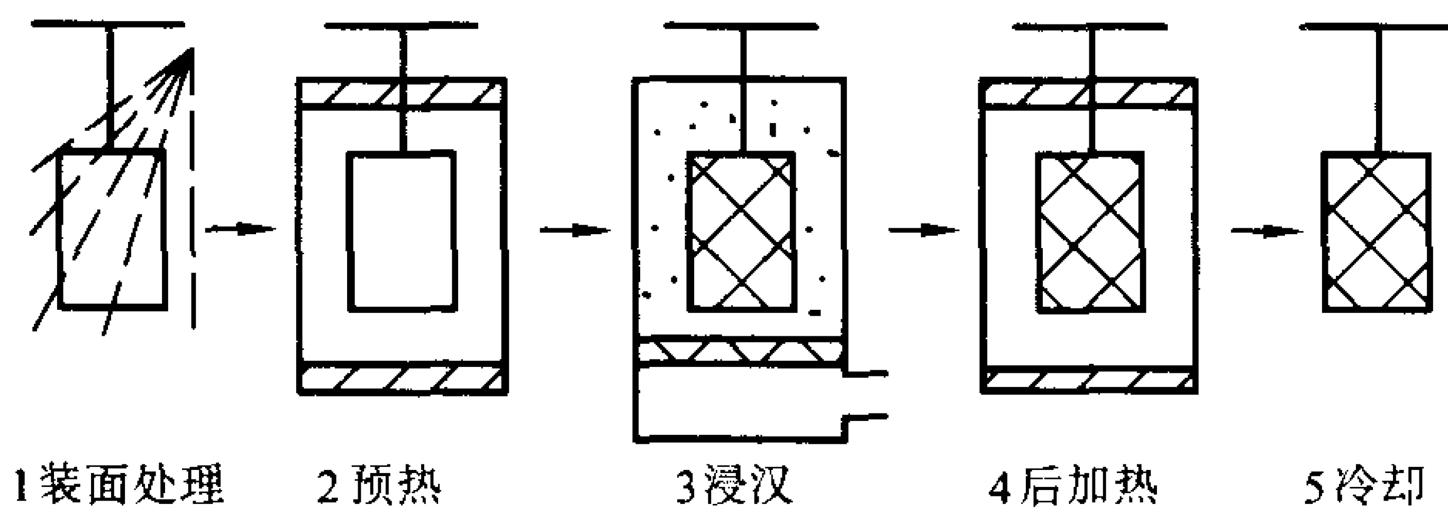


图 2.3-11 聚酰胺流化床浸渍涂覆成形工艺示意图

为了得到稳定的流化状态，聚酰胺粒度以 60～200 目为好。聚酰胺 12 和聚酰胺 11 的吸湿性不高，在浸渍前一般不需要进行干燥。如果粉料在潮湿环境下长期放置，则应在真空或热风下，在 80℃左右干燥 1～2 h。通常使用的流化床装置，通过风量调节能很容易地得到良好状态的流化床层。金属在涂覆前一般需进行必要的预处理，如喷砂、除锈和溶剂脱脂等。对于耐药品性和耐热水性等具有特殊要求的，还应考虑在金属件表面涂一层底漆。基材的预热条件应根据所需膜的厚度、聚酰胺种类和金属种类加以确定。采用聚酰胺 12 时，预热温度为 220～330℃；聚酰胺 11 为 250～380℃。

聚酰胺熔融状态下的匀化性能优良，因此在浸渍后一般不需要再进行后处理。但是对于热容量较小的基材及厚膜制件，可在 300℃左右后处理数秒钟。经浸渍及后处理的制件通常采用骤冷的方法，以得到柔软、光泽、密实和耐磨的成品。表 2.3-47 列举了各种尼龙浸渍涂覆膜的耐磨耗性。

表 2.3-47 各种聚酰胺浸渍涂覆膜的耐磨耗性

聚酰胺品种	磨耗量/mg·10^{3}周$^{-1}$
聚酰胺 6	35.0
聚酰胺 66	27.2
聚酰胺 11	8.2
聚酰胺 12	9.9
聚酰胺 610	20.9

1.6 共混改性

按改性过程中化学结构的变化，可将聚酰胺的改性方法分为化学改性和物理共混改性。

化学改性有两种方式：①在聚合过程中，加入其他单体进行共聚合，得到共聚尼龙，这种化学改性的结果是在大分子主链中存在两种或多种单体结构单元，通过引入另一单体，使聚酰胺大分子主链结构发生变化，从而使性能得到改变；②在聚酰胺树脂中，加入能与其大分子链中氨基发生接枝反应的带有极性基团的有机化合物，使之在一定条件下与聚酰胺大分子反应，形成接枝共聚物。

物理改性则是在尼龙树脂中加入适量的添加剂、填料或其他聚合物，经混合后挤出，得到分散均匀的尼龙共混物。共聚改性这一方法及其产品在前面已经做了详尽的介绍，而接枝改性亦通过共混来实现，故本节主要介绍聚酰胺的共混改性，包括物理共混和共混接枝改性。按改性聚酰胺的作用分类，共混改性分为增强、增韧、阻燃、合金化、填充、抗静电、耐磨等类型。

1.6.1 聚酰胺的增强改性

目前常用的增强聚酰胺的材料有长或短玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维，无机晶须也已被用于聚酰胺的增强。

(1) 玻璃纤维增强聚酰胺

玻璃纤维增强聚酰胺是将聚酰胺树脂在双螺杆挤出机上熔融挤出，并在玻璃纤维口加入玻璃纤维，经共混挤出、冷却、造粒，最后得到玻璃纤维改性聚酰胺产品。玻璃纤维的分散、玻璃纤维的尺寸及其分布、玻璃纤维与基体的界面作用、工艺条件的变化、螺杆组合及转速的控制等因素都会影响到产品的最后性能。

1) 玻璃纤维直径对增强聚酰胺的力学性能的影响。一般要求玻璃纤维直径为 10～20 μm，如直径过大，玻璃纤维与聚酰胺基体的结合将变差，产品性能下降明显；如玻璃纤维直径过小，纤维易被剪切，纤维长径比大幅下降，增强作用降低，但表面性能可能提高。

2) 玻璃纤维长度对增强聚酰胺的力学性能的影响。玻璃纤维的长度对材料性能的影响是多方面的，玻璃纤维长对提高拉伸强度等性能有明显帮助，玻璃纤维短对提高抗冲性能和表面效果有利，一般认为造粒后的玻璃纤维长度在 0.2～0.8 mm 范围内将具有良好的综合效果。玻璃纤维的长度主要受双螺杆元件组合的影响，增加剪切性强的捏合元件可以降低玻璃纤维的长度。在设备长期生产玻璃纤维改性聚酰胺材料后，也应适当增加捏合元件，以补偿磨损带来的剪切降低。

3) 玻璃纤维含水量对增强聚酰胺的力学性能的影响。聚酰胺在高温挤出中易与水作用而水解，故玻璃纤维含水量一定要严格控制。

4) 玻璃纤维表面处理对增强聚酰胺的力学性能的影响。经过表面处理的玻璃纤维与聚酰胺基体的粘接性能将得到提高，常用偶联剂有硅烷类、钛酸酯等。

5) 玻璃纤维含量对增强聚酰胺的力学性能的影响。玻璃纤维含量增加，聚酰胺的力学与热性能都会明显提高，但玻璃纤维的含量过高，对表面性能的损害十分严重。

6) 共混温度对增强聚酰胺的性能的影响。共混温度过低会使玻璃纤维和基体的结合变差，包覆效果不佳。温度过高，易造成聚酰胺的降解，影响制品性能。

7) 螺杆转速对增强聚酰胺的性能的影响。一般而言，低玻纤含量的聚酰胺共混改性时，应使用高转速；高玻璃纤维含量的聚酰胺共混时，应采用中低转速；阻燃玻纤增强聚酰胺在生产过程中，尽量使用低转速，以避免剪切过大引起降解。

8）玻璃纤维增强聚酰胺的表面性能的控制。玻璃纤维的加入会明显降低聚酰胺的表面光洁度，前面已经提到玻璃纤维长度、含量、偶联剂等的有效控制均能改善玻璃纤维增强聚酰胺的表面光洁度，并且在共混中加入润滑剂，也能降低玻璃纤维对表面性能的影响。

表2.3-48是玻纤增强聚酰胺6的性能。表2.3-49是玻璃纤维增强聚酰胺66的性能。

表2.3-48 玻璃纤维增强聚酰胺6的性能

性能	1	2	3	4
玻璃纤维含量/%	10	20	30	40
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.19	1.28	1.35	1.45
收缩率/%	0.5~0.8	0.4~0.6	0.3~0.5	0.2~0.4
拉伸强度/MPa	110	120	150	160
断裂伸长率/%	3.0~5.0	3.0~4.0	3.0~5.0	2.0~4.0
弯曲模量/MPa	4 500	7 000	8 000	10 000
缺口冲击强度/$J \cdot m^{-1}$	60	90	150	170
热变形温度(1.82 MPa)/℃	190.0	205	220	220

表2.3-49 玻璃纤维增强聚酰胺66的性能

性能	1	2	3	4	5
玻璃纤维含量/%	15	20	25	30	35
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.20	1.25	1.32	1.37	1.40
收缩率/%	0.5~0.8	0.4~0.7	0.4~0.6	0.3~0.5	0.3~0.4
拉伸强度/MPa	105	120	150	180	190
断裂伸长率/%	3.0~4.0	3.0~4.0	3.0~4.0	3.0~4.0	3.0~4.0
弯曲模量/MPa	5 000	5 500	7 500	8 000	9 000
缺口冲击强度/$J \cdot m^{-1}$	60	70	100	110	110
热变形温度(1.82 MPa)/℃	220	225	240	250	255

（2）碳纤维增强聚酰胺

用碳纤维增强聚酰胺能制造高强度耐热改性聚酰胺，碳纤维增强聚酰胺是十分重要的军工器械、航空用高性能结构材料。

碳纤维增强聚酰胺材料的性能受多种因素影响：①碳纤维长度，一般而言，长度在0.2~0.5 mm范围内效果最好；②螺杆组合，螺杆组合可改变共混过程中的剪切强度，能有效控制碳纤维长度和分散混合效果；③共混温度，影响同玻纤增强聚酰胺体系；④螺杆转速，应适当降低，因为碳纤维不耐剪切。

碳纤维增强聚酰胺材料最显著的特点是其机械强度高、线膨胀系数小，具有良好的耐磨性，能具有一定的导电能力和抗电磁屏蔽效果。表2.3-50是碳纤维增强聚酰胺66的性能，表2.3-51是碳纤维增强聚酰胺610的性能。

表2.3-50 碳纤维增强聚酰胺66的性能

性能	1	2	3	4
碳纤维含量/%	10	30	40	50
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.17	1.27	1.32	1.38
收缩率/%	0.6~0.9	0.2~0.3	0.2~0.3	0.1~0.2
拉伸强度/MPa	130	200	220	240
断裂伸长率/%	3.0~4.0	2.0~3.0	2.0~3.0	2.0~3.0
弯曲模量/MPa	4 000	17 000	22 000	27 000
缺口冲击强度/$J \cdot m^{-1}$	40	70	75	80
热变形温度(1.82 MPa)/℃	210	260	260	260

表2.3-51 碳纤维增强聚酰胺610的性能

性能	聚酰胺610	碳纤维增强聚酰胺610
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.03	1.22
抗张强度/MPa	54.0	106.3
拉伸模量/MPa	2 000	7 800
弯曲强度/MPa	64.0	126.4
缺口冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	3.5	14.5
成形收缩率/%	1.3~2.0	0.8

（3）芳纶纤维增强聚酰胺

芳纶是芳香族聚酰胺树脂经溶液纺丝制成的高强度、高模量有机纤维，又称芳香族聚酰胺纤维。由于芳纶也属于聚酰胺，分子链中存在与聚酰胺一样的酰胺基因，因此，它与聚酰胺树脂都有很好的相容性。与聚酰胺共混可制造高强度、高模量、密度小、刚性好、耐疲劳、耐应力开裂和耐磨性优异的耐高温结构材料。

表2.3-52是芳纶纤维增强聚酰胺66的性能。

表2.3-52 芳纶纤维增强聚酰胺66的性能

性能	聚酰胺66	20%芳纶纤维增强聚酰胺66
拉伸强度/MPa	84	128
拉伸模量/MPa	4 290	11 463
断裂伸长率/%	4.0	2.3
弯曲强度/MPa	127	192
弯曲模量/MPa	3 376	6 188
缺口冲击强度/$J \cdot m^{-1}$	61	167
热变形温度（1.82 MPa）/℃	88	254

1.6.2 聚酰胺的增韧改性

第一个增韧聚酰胺复合材料是1975年由美国Du Pont公司开发的超韧PA Zytel ST，它是由聚酰胺和少量分散在其中的微细的聚烯烃弹性体（EPDM）组成。聚酰胺－弹性体相态是决定机械性能的关键因素，增韧组分橡胶粒子尺寸最小为0.13 μm。

（1）聚酰胺常用增韧剂

聚酰胺常用增韧剂主要有以下五大类。

1）橡胶弹性体　橡胶弹性体具有很高的弹性模量和很低的玻璃化转变温度，是聚合物常用的理想增韧剂。聚酰胺常用的橡胶弹性体增韧剂有：三元乙丙橡胶、乙丙橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等。最为常用的是三元乙丙橡胶。

2）热塑型弹性体　热塑型弹性体与橡胶弹性体不同之处在于其不需要硫化处理，而且弹性与橡胶相当。热塑型弹性体主要是聚合物共聚物，主要有：苯乙烯/丁二烯共聚物（SBS）、氢化SBS（SEBS）、乙烯/辛烯共聚物（POE）。

3）刚性聚合物　从增韧理论上讲，玻璃化转变温度比聚酰胺低的聚合物都会对聚酰胺有一定的增韧作用，常用的有：PP、PE、ABS等。

需要说明的是，在研究和生产开发中，往往都不是使用单一的上述增韧剂，一般会对这些增韧剂先做接枝处理，如用马来酸酐接枝EPDM、PE、POE等，然后用接枝聚合物增韧聚酰胺，增韧效果良好。

4）无机刚性粒子　如果无机填料的粒径达到纳米尺度，会具有一定的增韧效果。常用的有碳酸钙、滑石粉、蒙脱土、硅灰石等。

(2) 增韧聚酰胺的机理和控制因素

在聚酰胺中加入5%~25%的橡胶弹性体或热塑性弹性体，可使聚酰胺的冲击强度大幅度提高。增韧聚酰胺是将聚酰胺材料和增韧剂混合后经双螺杆混合挤出、冷却、造粒得到的改性聚酰胺材料。其制备过程主要的控制因素有：①橡胶粒径，橡胶粒径及其分布对增韧有明显的影响，从银纹终止的角度看，橡胶粒径越小分布越均匀，增韧效果越好。但实际生产中，很难做到这一点，橡胶粒径及其分布与螺杆剪切混合效果、共混温度、两相相容性等因素有关；②橡胶与聚酰胺基体间界面的粘接作用，只有保证两相界面的粘接作用，才能使橡胶粒子起到引发、终止银纹并分担负荷的作用；③弹性体的交联度，橡胶的交联度过大，橡胶相模量过高，增韧作用会降低，而交联度过小，加工中受剪切作用粒子易变形，也影响增韧效果。

(3) 增韧聚酰胺的性能

增韧聚酰胺的性能变化有：①低温韧性、抗冲强度显著提高，刚性明显下降；②表面光洁度有一定下降；③吸水性得到改善；④加工流动性下降；⑤成形收缩率增加。表2.3-53和表2.3-54是不同增韧剂增韧聚酰胺6和聚酰胺66的性能，表2.3-55是不同增韧剂对聚酰胺66吸水性的改善情况。

表2.3-53 不同增韧剂增韧聚酰胺6的性能

性能	EPDM	SBS	POE	EAA	EVA	SBS/PE
拉伸强度/MPa	44	57	50	56	52	60
断裂伸长率/%	—	220	230	180	175	200
弯曲强度/MPa	52	68	70	73	68	72
缺口冲击韧度/kJ·m⁻²	25	24	18	16	15	21
弹性体含量/%	20	20	20	20	20	20

表2.3-54 不同增韧剂增韧聚酰胺66的性能

性能	PA66	PA66/m-PP	PA66/m-PE	PA66/m-EPDM	PA66/m-POE
拉伸强度/MPa	78	52	45	39	40
弯曲强度/MPa	104	87	73	69	70
弯曲模量/MPa	2 700	2 200	2 150	1 980	2 100
缺口冲击强度/J·m⁻¹	61	298	390	687	652
热变形温度/℃	180	160	150	132	130

表2.3-55 不同增韧剂增韧聚酰胺66材料的吸水率

改性聚酰胺种类	增韧剂含量%	吸水率%
PA66	0	4.0
PA66/m-PP	25	1.5
PA66/m-PE	25	1.48
PA66/m-POE	25	1.51
PA66/m-EPDM	25	1.54

1.6.3 聚酰胺的阻燃改性

聚酰胺经过阻燃改性后，其易燃的缺点得到显著改善，扩大了其在电子、电器、通讯、航空等领域的应用。阻燃聚酰胺除燃烧性能的改变外，其他一些性能的变化如下：①力学性能下降；②耐摩擦性能下降；③耐热性有一定降低；④加工流动性提高。

表2.3-56是溴系阻燃剂阻燃改性聚酰胺66的配方及性能，表中DBDPO为十溴联苯醚；Saytex120为2，7-双（四溴邻苯三甲酰亚胺）乙烷；P-68PB为聚五溴基丙烯酸酯。

表2.3-56 溴系阻燃剂阻燃改性聚酰胺66的配方及性能

配方及性能	纯PA66	DBDPO阻燃	Saytex120阻燃	P-68PB阻燃
配方				
阻燃剂用量/%	—	14.0	14.0	21.0
Sb_2O_3 用量/%	—	5.0	5.0	7.0
PA66用量/%	100	81.0	81.0	72.0
性能				
拉伸强度/MPa	68.2	66.2	48.3	83
拉伸模量/MPa	2 620	3 450	3 170	—
屈服伸长率/%	24.7	2.7	1.8	7.0
弯曲强度/MPa	106.9	102.8	107.9	110
弯曲模量/MPa	2 550	2 900	2 690	3 690
缺口冲击强度/J·m⁻¹	79.9	26.7	42.6	32
热变形温度（1.82 MPa）/℃	93	125	131	—
氧指数/%	26.5	30.5	30.5	34.0
UL94				
3.2 mm	V-2	V-0	V-0	—
1.6 mm	V-2	V-0	V-0	—
0.8 mm	V-2	V-0	V-0	V-0
介电强度/kV·mm⁻¹	0.3	0.3	0.3	—
介电常数	3.4	3.2	3.2	—
介质损耗因素	0.040 0	0.012 9	0.015 6	—
体积电阻率/Ω·cm	2.9×10^{14}	5.8×10^{16}	7.5×10^{16}	—
表面电阻率/Ω	8.2×10^{8}	2.3×10^{14}	4.2×10^{14}	—

表2.3-57～表2.3-59分别是红磷母粒阻燃聚酰胺66的性能、三聚氰胺三聚氰酸盐阻燃聚酰胺6和聚酰胺66的性能和氢氧化镁阻燃聚酰胺6的燃烧性能。

表2.3-57 红磷母粒阻燃聚酰胺66的性能（玻璃纤维含量30%）

CPC400含量/%	0	4	8	12	16	20
阻燃性，UL						
0.8 mm	—	V-2	V-2	V-2	V-1	V-1
1.6 mm	—	V-2	V-2	V-2	V-1	V-0
3.2 mm	—	V-2	V-1	V-1	V-0	V-0
6.4 mm	—	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
氧指数/%	25.0	30.8	29.1	28.0	—	26.3
拉伸强度/MPa	91.8	78.8	79.2	74.0	72.3	71.4
拉伸模量/MPa	3 635	3 274	3 263	3 147	3 086	2 984
断裂伸长率/%	3.4	2.9	3.0	2.6	2.6	2.6
缺口冲击韧度/kJ·m⁻²	7.54	5.05	5.04	4.98	4.5	4.34

表 2.3-58 三聚氰胺三聚氰酸盐（MCA）阻燃聚酰胺6和66的性能

性能	PA6	阻燃 PA6	PA66	阻燃 PA66
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.16	1.10	1.16	1.10
拉伸强度/MPa	72.6	74.0	76.5	76.0
弯曲强度/MPa	122.5	84.7	127.4	88.4
弯曲模量/GPa	2.38	2.58	2.94	2.70
缺口冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	—	8.2	—	6.7
热变形温度(1.82 MPa)/℃	63	135	70	130
氧指数/%	24	32	24	38
阻燃性，UL94（3.2 mm）	V-2	V-0	V-2	V-0

表 2.3-59 氢氧化镁阻燃聚酰胺6的燃烧性能

性能	$Mg(OH)_2$ 7.7 μm	$Mg(OH)_2$ 0.7 μm	$Mg(OH)_2$ 1.5 μm	MgO	$CaCO_3$
阻燃剂含量/%	59.2	60.3	59.0	59.5	61.0
氧指数/%	51.8	71.8	70.0	46.1	34.1
UL94 阻燃性	V-0	V-0	V-0	V-2	HB

1.6.4 聚酰胺合金

（1）PA/PO 合金

根据聚烯烃品种的不同，PA/PO 合金又可分为 PA/PE 和 PA/PP 合金。

1）PA/PE 合金　聚乙烯具有无毒、价廉、密度小、化学性能稳定、吸水率低、低温韧性好等优异性能，聚酰胺与 PE 共混可改善聚酰胺的吸水性，提高聚酰胺的韧性和尺寸稳定性。

2）PA/PP 合金　1974 年 Ide 和 Hasegwa 首次报道了 PP/PA 共混物中加入 MPP 后可以得到几乎均相的体系。Dextor 公司推出两种 PA/PP 合金，以 PA 为主的 Dexlon 和以 PP 为主的 DexPRO，Dexlon RPL603EP 为高抗冲 PA66 合金，RPL632EP 是玻璃纤维增强合金。用 30%玻璃纤维增强 Dexlon，其热变形温度可达 250℃，吸湿性大大低于 PA，尺寸稳定性好，精度高，能与 PA11、PA12 竞争。日本三菱瓦斯化学公司推出 PAMXD6/PP 合金，除具有 MXD6 的高刚性外，还进一步改进了耐化学药品性，降低吸水率，提高尺寸稳定性。

岳阳石化总厂研究院采用马来酸酐接枝 PP 为相容剂研制出冲击性能优良的 PA6/PP 合金。该合金的力学性能有明显提高：干态下拉伸强度为 047 MPa，弯曲强度为 91 MPa，缺口冲击强度为 21 kJ/m^2，而湿态下拉伸强度为 43 MPa，弯曲强度为 53 MPa，缺口冲击强度为 28 kJ/m^2。

（2）PA/ABS 合金

PA/ABS 是开发较早的合金之一，是由 1986 年美国 Monsanto 公司开发的，商品名为 Triax。该公司先后开发了 1000，2000，3000 系列产品，如 Triax1120、1180 均为注塑级，低温冲击性好，制品外观佳，作计算机底盘可节省模具费 30%以上，耐冲击和弯曲能力均优于 ABS；2000 系列是专为汽车市场开发的牌号，加工性能良好，并具有高抗冲击性、刚性、耐热性。日本三菱人造丝、合成橡胶公司也开发和推出商品化 PA/ABS 产品，原 Borg-Warner 公司的 PA/ABS 商品名为 Elemid。

BASF 公司采用新型相容剂制备的 ABS/PA6 共混物 Terblend N 适用于汽车工业、娱乐用品、电子部件和家用电器，可替代 ABS、PC/ABS、PC/PBT 和 ABS/PBT 共混物。主要性能：不填充、高韧性牌号 Terblend NMX03，缺口冲击韧度：65 kJ/m^2；不填充、高刚性牌号 NM12，弯曲模量 2 230 MPa；增强牌号 NG02、NG04（GF 含量分别为 8%，20%），弯曲模量 4 570 MPa。

表 2.3-60 列出了日本孟山都化成公司和清华大学研制开发的 PA6/ABS 合金的主要性能指标。

表 2.3-60 PA6/ABS 合金的性能

性能指标	NX45		NX50		清华大学	
	RH（0%）	RH（50%）	RH（0%）	RH（50%）	RH（0%）	RH（50%）
拉伸强度/MPa	45.1	32.4	41.2	29.4	45.6	33.6
断裂伸长率/%	120.0	200.0	160.0	200.0	180.0	209.0
弯曲强度/MPa	65.7	45.1	59.8	38.3	50.0	—
弯曲模量/GPa	1.9	1.3	1.6	1.1	1.5	—
冲击强度/$J \cdot m^{-1}$	688.0	873.0	814.0	932.0	702.0	907.0
热变形温度/℃	126	115	120	111	117	—

（3）PA/PC 合金

PA 和 PC 共混物力学性能差。用反应性增容剂增容不相容体系是近年来研究的热点。反应性增容剂在熔融共混过程中与组分物质发生化学反应，原位生成嵌段或接枝共聚物，增容效果较好。Horiuchi 等用 SEBS-g-MA 和 PS-g-MA 增容 PA6/PC 共混物，Yin 等用单组分接枝聚丙烯（PP-g-GMA）增容 PP/PC 不相容体系，都使体系的相容性得到很好改善。日本工业科学技术院国立材料与化学研究所采用添加马来酸酐改性 SEBS 为相容剂研制开发出 PA6/PC 合金。该合金具有较高的抗冲击性和伸长率。当不添加改性 SEBS 时，PA6/PC 合金的冲击强度仅为 30 J/m，但添加一定量的改性 SEBS 和 SEBS 时，PA6/PC 合金的冲击强度提高到 700 J/m，伸长率提高约 50 倍。

清华大学研究了 PA/PC 合金的相形态和性能。PA6-PP-PC 接枝共聚物的生成，非常明显地改善了 PA6/PC 共混物中分散相的粒径分布和分散性，充分细化了分散相粒子，显著地提高了共混物相界面的黏着力，从而有利于分散相发生塑性形变时对冲击能的吸收、传递和分散相粒子周围张应力的释放。PP-g（GMA-co-St）是 PA6/PC 共混物的良好的增韧剂。

（4）PA/PET、PBT 合金

PET/PA 合金，既降低了成本，又提高了 PET 的结晶速度，解决不易成形的问题。聚酯和尼龙共混物是不相容的晶/晶共混体系，改进其相容性很重要。中山大学有研究者在 PET/PA6 共混体系中加入 5%～15%的马来酸酐接枝的聚烯烃（GPE 或 GPP），共混物的相容性得到改善，使分散相更细小、均匀，增强了两相界面黏结力。其性能见表 2.3-61。

表 2.3-61 PA6/PET 的性能

样品	冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PET/PA6（100/0）	8.98	47.00	27.70	20.40
PET/PA6（80/20）	8.70	42.21	16.15	24.30
PET/PA6（60/40）	8.10	39.80	14.95	21.50
PET/PA6（40/60）	11.43	34.05	21.78	31.20
PET/PA6（20/80）	12.39	50.00	29.37	34.25
PET/PA6（0/100）	14.70	53.23	61.20	49.90
PET/PA6/GPE（80/20/5）	13.89	34.55	32.70	25.63

续表 2.3-61

样品	冲击韧度/kJ·m^{-2}	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PET/PA6/GPE (80/20/10)	14.75	26.37	33.75	26.00
PET/PA6/GPE (80/20/15)	16.74	25.42	34.75	28.32
PET/PA6/GPE (80/20/20)	12.25	19.65	21.83	27.95
PET/PA6/GPP (80/20/15)	23.68	44.41	38.54	31.20
PET/PA6/GPP (80/40/15)	20.67	31.85	28.93	29.12
PET/PA6/GPP (80/60/15)	24.91	45.20	38.00	40.80
PET/PA6/GPP (80/80/15)	27.76	44.70	44.35	43.90

酯交换反应是聚酯类聚合物共混时的一大特点。由于酯交换反应可以实现以下两方面：①制备一定无规度和组成的新型共聚物；②聚合和生产过程中熔融流动时发生的酯交换减少了相对分子质量波动，从而得到相对分子质量较为均一的聚合物。Zheng W G、杨海华、刘森林等的研究结果表明：随共混时间的增加和反应温度的提高，酯交换程度增加。Delvaux 等报道了 PBT/PC 共混体系经一定共混时间可完全转变为无规共聚物。聚酯中的酯键与聚酰胺中的酰胺键也可发生交换反应，且与聚酯共混时酯交换反应的变化规律相似。Pillon L Z、李瑞华等研究了 TsOH 催化下的酯－酰胺交换反应对聚酯/聚酰胺体系形态结构及流变性能的影响。PA6/PET 合金性能见表 2.3-62。

表 2.3-62 PA6/PET 合金性能

样品	缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PET	8.03	25.60	19.20
PA6	1.40	59.25	48.62
PET/PA6 (7/3)	7.87	17.82	22.50
PET/PA6 (6/4)	7.44	16.60	20.31
PET/PA6 (5/5)	7.40	14.96	18.43
PET/PA6 (4/6)	9.05	22.57	25.20
PET/PA6 (3/7)	9.53	27.38	29.76
PET/PA5 (3/7), 5 min	1.01	36.80	31.37
PET/PA5 (3/7), 10 min	1.15	39.61	33.91
PET/PA5 (3/7), 15 min	1.21	41.28	34.83
PET/PA5 (3/7), 20 min	1.23	42.80	34.64
PET/PA5 (3/7), 25 min	1.19	43.03	37.15

PA6 与 PBT 相容性较差，共混易产生相分离。为此可采用 PA6 与 PBT 熔融共混后，再将混合物进行固相聚合而制得 PA6/PBT 合金，其具有优良的力学性能。该方法得到的 PA6/PBT 合金的冲击性能优异，当 PA6/PBT 为 80:20 时，拉伸强度为 60.9 MPa，断裂伸长率为 150%，缺口冲击强度为 17.0 kJ/m^2；当 PA6/PBT 为 50:50 时，拉伸强度为 69.1 MPa，断裂伸长率为 270%，缺口冲击强度为 28.0 kJ/m^2。

(5) PA/PPO 合金

PPO 或 PPE［聚苯醚，聚（2，6－二甲基－1，4－亚苯基醚）］是 1956 年由美国通用电气（GE）塑料公司开发的一种工程塑料，它具有高的玻璃化温度（210℃）及极高的熔融黏度，因而需要很高的加工温度，故一般将 PPO 与 PS 或 HIPS 以不同比例共混制成合金（称为改性 PPO）。制造 PPO/PA 合金时，应采用增容剂降低两种组分间的界面张力，从而大大改善 PPO 在 PA 中的分散性。为了改善 PPO 与 PA 间的相容性，可加入 PA-PPO 共聚物或就地生成这类共聚物，后者可通过加入带顺丁烯二酸酐端基的 PPO 或顺丁烯二酸酐接枝的 PS 形成，因为这两者中的酸酐官能团可与 PA 中的氨端基反应，可生成线性 PA-PPO 嵌段共聚物或接枝 PS-PA 嵌段共聚物。

PPO 的高玻璃化温度有助于提高 PPO/PA 合金的强度、刚度及尺寸稳定性。另外，在 PPO/PA 合金中可加入多种橡胶以改善其冲击强度。将 PPO 加入 PA 中，可明显降低 PA 的吸水性，而且，PPO/PA 合金的吸水性，低于按合金中 PA 含量所计算的吸水性，故合金的尺寸稳定性高于 PA，当温度及湿度在一定范围内变化时，合金的力学性能比较恒定。当 PPO/PA 合金用玻璃纤维增强时，合金的尺寸稳定性更好；PPO/PA 合金的化学稳定性优于 PPO/HIPS 合金。例如，对脂肪烃及芳香族烃，PPO/HIPS 合金的耐蚀性很差，而 PPO/PA 合金则相当好。

1.6.5 聚酰胺的其他改性方法

(1) 硅灰石填充尼龙

硅灰石是无毒性的天然矿物，其形状一般呈纤维状、针状或放射状集合体。硅灰石一般含 SiO_2 为 51.7%，CaO 为 48.3%，并可能含有 Fe、Mn 和 Mg 等元素。硅灰石具有高电阻和低介电常数的优良性能，与其他非金属矿物相比，还具有低的吸湿性和快速分散性，硅灰石一般具有一定的长径比，具有较好的增强效果。

1）硅灰石填充 PA6　硅灰石填充 PA6 的性能主要受填料粒径及表面处理、填料含量等因素的影响。一般而言，硅灰石含量增加，复合材料的拉伸强度将提高，冲击强度先提高后下降。拉伸强度的提高是硅灰石补强作用的体现，冲击强度在硅灰石低含量时增加，是因为分散的硅灰石能分散应力的缘故，而冲击强度在硅灰石高含量时下降，可能是因为硅灰石形成聚集体，在受外力作用时易应力集中而破坏。

2）硅灰石填充 PA66　硅灰石填充 PA66 能明显提高材料的拉伸强度和弯曲强度，该复合材料综合性能较好，能适应部分应用领域的需要。硅灰石填充 PA66 材料的性能受硅灰石的细度影响较大，这是因为硅灰石的粒径越小，相同质量下的表面积大，与基体树脂的接触面大，有利于增加基体树脂与硅灰石之间的黏着力，因此填充效果好，不同细度的硅灰石填充 PA66 的性能见表 2.3-63，硅灰石质量含量为 40%。

表 2.3-63 不同细度的硅灰石填充 PA66 的性能

性能	400 目	2000 目
拉伸强度/MPa	91.6	96.8
拉伸模量/GPa	2.6	2.5
断裂伸长率/%	6.1	6.3
弯曲强度/MPa	163.5	174.5
弯曲模量/GPa	5.6	5.8
缺口冲击强度/kJ·m^{-1}	29.4	31.0
无缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	56.2	64.5

硅灰石的填充量对复合材料的力学性能也有较大影响，随填料含量的增加，复合材料的拉伸强度提高，当填料含量到达 40%时，拉伸强度可以提高近 20%。在 PA66 中加入硅灰石后，冲击强度明显下降，但硅灰石含量增加，无缺口冲击强度有所改善，40%填料含量的无缺口冲击强度可以达到 5%时的 4～5 倍；复合材料的缺口冲击随填料含量增加而提

高，40%填料含量的缺口冲击强度比未加填料的提高约25%，但填料含量超过50%后，冲击强度下降。

硅灰石的偶联剂处理对硅灰石填充尼龙66材料的性能也要较大影响。经过偶联剂处理的硅灰石能有效地与尼龙基体结合，拉伸强度、弯曲强度和冲击性能均有所提高，偶联剂处理的硅灰石填充尼龙66的性能见表2.3-64，硅灰石含量为25%。

表2.3-64 偶联剂处理的硅灰石填充尼龙66的性能

性能	PA66	WPA66	WPA66+KH550	WPA66+NT201
拉伸强度/MPa	78.6	85.3	90.6	85.6
拉伸模量/GPa	1.4	1.7	2.4	2.8
断裂伸长率/%	91.6	9.0	5.9	5.3
弯曲强度/MPa	111.2	135.0	158.0	147.3
弯曲模量/GPa	2.4	3.5	5.1	4.6
无缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	—	58.6	40.6	26.9
缺口冲击强度/J·m^{-1}	21.4	22.3	26.1	9.4

3）硅灰石填充PA1010　PA1010是我国重要的一种自行研制生产的尼龙材料，硅灰石填充PA1010的研究工作在我国已经开展多年，但实际应用较少。硅灰石填充PA1010具有良好的综合性能，有广泛的应用前景。表2.3-65对硅灰石、滑石、含水高岭土及燃烧高岭土等四种不同的无机非金属矿物填充尼龙1010的性能进行了比较。

表2.3-65 不同矿物填充PA1010的性能比较

性能	滑石	含水高岭土	燃烧高岭土	硅灰石
矿物填充量/%	38.5	33.9	39.1	39.7
拉伸强度/MPa	63.5	56.0	68.5	63.0
无缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	47.9	16.4	109.0	102.4
缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	7.7	3.5	10.0	12.0
加工工艺性能	良好	差	差	良好

（2）云母填充尼龙

根据J.Lusis等的初步研究，用高形态比的云母可制得性能优良的增强塑料。美国DuPont公司、GE公司、西欧及日本的一些公司均有云母增强塑料品级投入市场，国内自20世纪80年代开始对云母在塑料中进行增强改性的开发研究，至今也有一些增强级云母投入工业化生产以满足应用领域的需求。

1）云母用量对性能的影响　表2.3-66列出了不同云母含量的尼龙材料的性能，使用的云母为1500目。

表2.3-66 不同云母含量对云母填充尼龙的性能影响

性能指标	1	2	3	4
云母质量含量/%	0	10	20	30
拉伸强度/MPa	67.0	75.0	80.4	85.6
弯曲强度/MPa	134.1	141.2	135.5	131.9
缺口冲击韧度/kJ/m^{-2}	5.3	6.2	4.4	4.2
断裂伸长率/%	—	9.3	2.0	0.5
热变形温度/℃	57.1	72.2	127.5	161.6
熔体流动速率/（g·10 min）$^{-1}$	2.228	1.914	1.704	1.224

2）云母细度对性能的影响　表2.3-67列出了不同目数的云母填充尼龙的性能。

表2.3-67 不同目数的云母对云母填充尼龙的性能影响

云母目数	600	800	1 000	1 500
云母含量/%	20	20	20	20
拉伸强度/MPa	69.1	76.5	76.0	80.4
弯曲强度/MPa	129.6	136.1	138.2	139.1
缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	8.8	8.8	9.8	9.2
断裂伸长率/%	1.2	1.0	0.7	1.1
热变形温度/℃	80.7	90.9	119.2	146.5
熔体流动速率/（g·10 min）$^{-1}$	1.764	1.736	1.702	1.286

3）偶联剂种类对性能的影响　表2.3-68比较了不同种类偶联剂处理的云母填充尼龙的性能。

表2.3-68 偶联剂种类对云母填充尼龙的性能影响

偶联剂种类	101	201	KH550	KH570
云母含量/%	20	20	20	20
拉伸强度/MPa	75.3	75.0	78.6	81.3
弯曲强度/MPa	127.6	133.3	140.4	141.0
缺口冲击韧度/（kJ·m）$^{-2}$	7.4	6.9	7.1	8.6
断裂伸长率/%	2.3	2.3	2.3	2.0

4）偶联剂用量对性能的影响　偶联剂的加入存在一个最佳值，通常是1%的用量，表2.3-69比较了不同用量的偶联剂对性能的影响，偶联剂种类为KH570。

表2.3-69 偶联剂用量对云母填充尼龙的性能影响

偶联剂用量/%	0	0.5	1.0	1.5	2.0
云母含量/%	20	20	20	20	20
拉伸强度/MPa	78.8	82.5	82.3	83.7	84.7
弯曲强度/MPa	134.0	141.5	146.1	145.3	143.2
缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	5.9	5.4	5.8	5.4	5.5
断裂伸长率/%	1.6	1.3	1.1	1.7	1.4

（3）玻璃微珠填充尼龙

微珠是粉煤灰经高温燃烧熔融后迅速冷却形成的中空玻璃微珠体物质，其化学成分见表2.3-70。

表2.3-70 玻璃微珠的化学成分

成分	质量含量/%	成分	质量含量/%	成分	质量含量/%
SiO_2	61.4	TiO_2	1.4	Na_2O	0.4
Al_2O_3	30.8	CaO	0.9	K_2O	0.4
Fe_2O_3	2.6	MgO	0.5	其他	5.0

1）玻璃微珠填充尼龙的力学性能　随玻璃微珠含量的增加，材料的拉伸强度上升。当玻璃微珠含量小于最佳值时，玻璃微珠能吸收一部分冲击能量，对裂纹扩展起到阻碍作用，因而冲击强度提高；但玻璃微珠含量大于最佳值后，微珠有可能堆积，形成粒子聚集体，从而成为材料受外力作用时的薄弱环节，易造成应力集中，引起材料的破坏，从而导致冲击强度降低。

2）玻璃微珠填充尼龙的耐热性能　随玻璃微珠含量的增加，材料的耐热温度提高，由于玻璃微珠在尼龙中可起到

减慢反应速度、保持化学平衡、降低表面张力、稳定结构及提高制品热稳定性的作用，从而可防止光和热引起的材料老化。

3）玻璃微珠填充尼龙的表面硬度　随玻璃微珠含量的增加，材料的表面硬度有所提高。由于玻璃微珠是刚性填料，将其填充到尼龙中可使材料的刚性和硬度均得到提高。

1.6.7　聚酰胺的抗静电改性

1）尼龙抗静电改性的原理　尼龙的电阻值较高，因而不像低阻值可导电的金属那样能迅速将静电荷释放掉，故易聚集静电。抗静电的设计有两种方案，一种是尽量控制静电荷的产生，另一种则是使产生的静电荷尽快漏泄。控制静电荷产生不易做到，而使静电荷尽快漏泄，尽可能降低材料电阻率使电导性适度提高，从而达到抗静电效果相对可行性强一些。为此对尼龙的抗静电改性采用第二种方案来解决。

第二种方案可采用两种手段。一是添加具有表面活性的抗静电剂，使其中的亲水基团增强尼龙的表面吸湿性，形成一个单分子层的导电膜，从而加快静电荷的漏泄。另一手段是添加具有一定导电特性的填料，利用其在尼龙共混体系中所形成的导电通道，起到抗静电的效能作用。

2）抗静电尼龙的主要影响因素　理想的抗静电剂应具有抗静电效能大且持久；耐热性好，在尼龙6挤出过程及后成形加工过程的温度条件(240～250℃）下不分解；与尼龙6有适中的相容性，相容性太差既不易分散又影响物性，相容性太好则迁移性小而不利单分子层导电膜形成；与增强剂及其它助剂无对抗效应，同时要求加工中无毒、无刺激气味。至于用有导电性能的填料作抗静电剂，则要求粒径越小、比表面积越大越好，这样易于形成导电通道。

抗静电剂的用量是一个重要的因素，在尼龙中的用量只有达到某一临界值才会引起电阻值的显著下降。临界值的大小与抗静电剂在尼龙中的分散性相关联，若分散性好，则在尼龙中抗静电剂加入量的临界值就小，这样就可以用最小添加量而获得较理想的抗静电效能。尼龙常用的内加型抗静电剂的牌号及用量见表2.3-71。

表2.3-71　尼龙常用的内加型抗静电剂的牌号及用量

牌号	生产厂家	用量
Chemstat 192	Chemax	0.10～0.22
Lonzaine 16s，18s	Lonza	1.00～5.00
Electrosol SIX	Alframine	—
Merix Anti-Static 79-OL	Merix	0.10～0.50
Addaroma IN	Merix	0.05～0.25
K-100 Series Flakes	Transmet	—
Larostat HTS904，905	PPG	0.50～2.00
Mdd wiz int 33PA	Axel Plastics	0.10～5.0
Antistat Concentrate	Hitech	—

国外开发了既对增强剂起到界面活化作用又具有抗静电效能的新型功能化偶联剂，代表性的品种有美国道康宁公司Z和Y系列，见表2.3-72。

表2.3-72　具有抗静电功能的偶联剂

商品名	化学名称
Z-6301	含甲基丙烯酰氧基的阳离子硅烷
Z-6302	*N*-乙烯苄基氨乙基-*N*-氨丙基三甲氧基硅烷盐酸盐
Y-5816	*N*-二甲基氨丙基三甲氧基硅烷醋酸盐
Y-5817	*N*-三甲基氨丙基三甲氧基硅烷盐酸盐

3）抗静电尼龙的性能　表2.3-73列出了抗静电增强PA6的主要性能。

表2.3-73　抗静电增强PA6的性能

性能指标		日本东洋纺织 T450	荷兰 AKZO K224 G6	德国 Bayer BKV-140	岳阳石化研究院产品
密度/g·cm^{-3}		1.46	1.36	1.46	1.45
成形收缩率/%		0.4～0.8	—	0.3～0.8	0.2～0.5
拉伸强度/MPa		75	100	120	113
弯曲强度/MPa		116	140	190	187
缺口冲击强度	/kJ·m^{-1}	0.038	—	0.261	—
	/kJ·m^{-2}	—	15	—	20
热变形温度/℃		170	—	200	195
表面电阻/Ω		—	—	1×10^{10}	5×10^{8}
体积电阻/Ω·cm		6×10^{8}	5×10^{9}	—	—

1.6.8　聚酰胺的耐磨改性

表征塑料摩擦磨损特性的特征参数主要有损耗量、摩擦系数和极限PV值。一般认为，损耗量小，摩擦系数小，PV值大的材料的耐磨性就好。表2.3-74和表2.3-75中列出了尼龙的摩擦磨损特性参数。

表2.3-74　尼龙的摩擦损耗量

尼龙品种	损耗量/mg·（1 000周）$^{-1}$	尼龙品种	损耗量/mg·（1 000周）$^{-1}$
PA66（相对分子质量18 000）	7	PA11	5
PA66（相对分子质量34 000）	4	PA66+13%玻璃纤维	12
PA6	5	PA66+33%玻璃纤维	14
PA610	6	PA610+30%玻璃纤维	18
PA612	6		

表2.3-75　尼龙对钢的摩擦系数和极限PV值

尼龙品种	摩擦系数		极限PV值（0.5 m/s）
	静态	动态	
PA6	0.22	0.26	70
PA66	0.20	0.28	85
PA610	0.23	0.31	70
PA612	0.24	0.31	70
PA6+30%玻璃纤维	0.26	0.32	300
PA66+30%玻璃纤维	0.25	0.31	350
PA610+30%玻璃纤维	0.26	0.34	300
PA612+30%玻璃纤维	0.27	0.33	280

（1）耐磨尼龙的制备方法

一般来说，采用抗摩擦添加剂是有效的提高尼龙耐磨性的方法。按作用效果来划分，常用耐磨添加剂主要有以下三类。

1）对基体树脂起到良好减磨效果的物质。这类物质有时不仅不能降低材料的摩擦系数反而使其增加，但它们将因具有限制磨粒嵌入深度的作用，具有降低结晶性工程塑料表

面结晶取向层生成作用或具有自愈合的作用，可以较好地抑制裂纹的发生，从而在很大程度上避免疲劳磨损和黏着磨损。

2）能有效地降低材料磨损系数的物质。这类物质的润滑作用可以使材料表面的摩擦阻力变小，相当于降低了材料表面所受到的压应力和拉应力，因此对抑制疲劳磨损或黏着磨损的发生有较大的贡献。

3）本身对基体树脂并无明显的减磨效果或自润滑效果的物质，但它们可以和前两类物质产生协同作用，有助于提高和改善材料的耐磨损性和自润滑性。

尼龙常用的耐磨添加剂有以下一些品种。

① 石墨　具有良好的自润滑性、耐高温性、线膨胀系数非常小，能明显改善制品的压缩蠕变性和尺寸稳定性，又可以提高极限 PV 值和导热性。

② 二硫化钼　具有低的摩擦系数和良好的润滑性，能明显改善尼龙的摩擦磨损性能，增加表面硬度，防止磨损。

③ 青铜粉　具有优异的导热性，可改善尼龙的机械强度、硬度，并明显改善其耐磨性、蠕变性和尺寸稳定性。

④ 碳纤维　加入碳纤维能使尼龙的许多性能得到改善，尤其使耐磨性、耐蠕变性得到大幅度提高。

⑤ 玻璃纤维　能使尼龙的磨损寿命得到大幅度提高，玻璃纤维与碳纤维并用可在提高性能的同时，相应降低成本。

⑥ 聚苯　拉伸强度、硬度、耐磨性、耐热性好，硬度高，制件光洁度好。

⑦ 聚四氟乙烯　耐磨性优异，能显著提高尼龙的抗摩擦磨损性能。

⑧ 长碳链脂肪族润滑脂、酰胺类润滑剂，如 EBS 等，是尼龙优良的润滑剂。

（2）耐磨尼龙的性能

表 2.3-76 列出了 MoS_2 改性 PA66 的性能，MoS_2 不仅具有良好的抗磨作用，还有一定的增强作用。一般而言，在 PA66 中加入 1.5%～2.5%可有效地改善 PA66 的摩擦磨耗特性。MoS_2 对 PA66 有成核作用，能促进 PA66 的结晶的细微化，提高 PA66 的刚性与硬度，在滑动过程中起到固体润滑剂的作用。

表 2.3-76　添加 MoS_2 的 PA66 的性能

性能	PA66	添加 MoS_2 的 PA66
拉伸强度/MPa	85.3	81.7
弹性模量/GPa	4.0	2.8
弯曲强度/MPa	124.8	95.7
无缺口冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	323	500
热变形温度/℃	163	93
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	6.3	9.9
脆化温度/℃	－15	－30
荷重变形/%	0.8	1.0
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.16	1.14
动摩擦系数（对钢）	0.16～0.2	0.2～0.3

国内有研究单位使用固体耐磨剂与玻璃纤维复合填充 PA6 得到了综合性能优良的增强耐磨尼龙。表 2.3-77 是该型尼龙与国内外商品牌号的性能对比。

表 2.3-77　国产耐磨增强 PA6 与国内外商品牌号的性能对比

性能	美国费伯非尔 J－1	英国尼拉卡斯特	国产 PA6/PTFE/GF	耐磨增强 PA6
拉伸强度/MPa	150	70～90	111.7	192
压缩强度/MPa	—	66～79	150	—
弯曲强度/MPa	—	76～124	167	240
无缺口冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	—	—	—	95
热变形温度/℃	—	—	—	190
静摩擦系数（干）	0.27	0.13～0.14	0.25～0.30	0.14

添加 PTFE 也是常用的提高增强尼龙耐磨性的方法。表 2.3-78 是 PTFE 与玻璃纤维复合填充 PA6 的性能。

表 2.3-78　PTFE 与玻璃纤维复合填充 PA6 的性能

性能	PA6/PTFE/GF = 100/0/0	PA6/PTFE/GF = 100/0/30	PA6/PTFE/GF = 100/15/10
拉伸强度/MPa	65	150	111.7
断裂伸长率/%	200	3.0	7.5
缺口冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	4.5	20	17.1
弯曲强度/MPa	120	200	167.0
热变形温度/℃	70	200	198
静摩擦系数	0.27	0.47	0.25～0.30

1.7　聚酰胺的应用

1.7.1　聚酰胺的应用概况

聚酰胺的品级繁多，可以满足各种不同领域的一般需要。另外，其加工成形较容易，能够用常规方法加工成制品，其中最主要的方法是注射成形，其次是挤出成形，两者在西欧占 90%以上，在美同和日本也占 80%以上。聚酰胺生产量和消费量最多的是美国、西欧和日本。表 2.3-79 和表 2.3-80 是世界 PA6 和 PA66 的需求量，以及 2002 年世界主要国家和地区 PA6 和 PA66 产量。

表 2.3-81 给出了 1999 年几个主要国家或地区的 PA 树脂在几个领域中的消费状况。

表 2.3-79　世界 PA6 和 PA66 的需求量

品种	1999 年	2000 年	2001 年
PA6	63.5	68	68
PA66	72.5	78	74
合计	136	146	142

表 2.3-80　2001 年世界主要国家和地区 PA6 和 PA66 的产量

（万吨）

国别	PA6	PA66	合计
美国	23	33	56
欧洲	25	26	51
日本	12	7	19
其他	8	8	16
合计	68	74	142

表 2.3-81　1999 年 PA 树脂消费状况（万吨）

项目	美国	欧洲	日本
汽车	18.3	21.9	8.2
电子电气	4.1	11.5	2.5
工业	3.7	3.9	1.9
薄膜	6.1	6	5.5
其他	9.3	14.7	3.5
合计	41.5	58	21.6

我国尼龙的应用研究较早，始于 20 世纪 60 年代。但是，应用量一直很少，今年来，应用范围不断拓宽，应用量增长较快，主要应用领域是机械、仪表、汽车等，其次是电气电子、兵器、家电、办公机器、电动工具等行业。另外，亚洲除日本和中国内地外，韩国和中国台湾地区，尼龙的需求量或消费量也增长很快，韩国 1999 年尼龙的需求量达 5 万吨，中国台湾达 14 万吨。

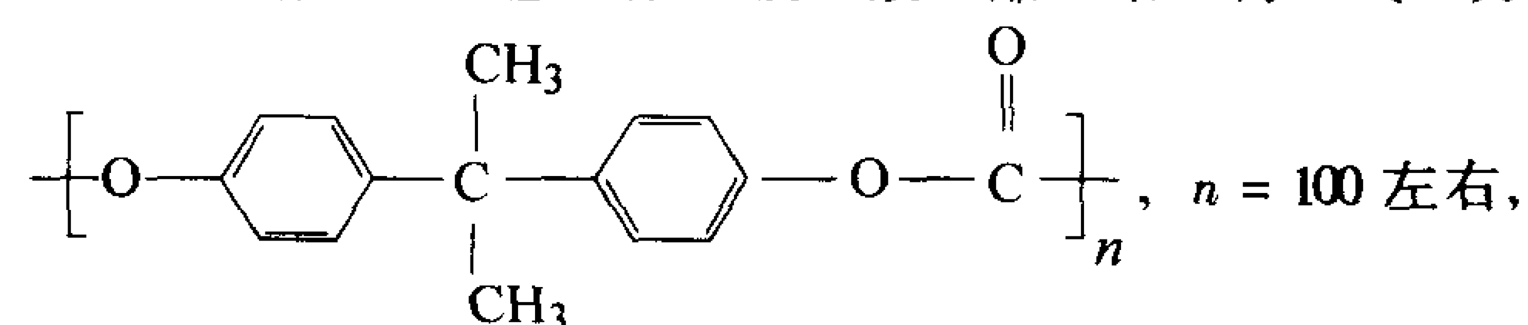
2　聚碳酸酯

2.1　结构与性能

2.1.1　分子结构及特点

聚碳酸酯是主链上含有碳酸酯基一类高分子材料的总称，英文名 polycarbonate，简称 PC。通常使用的是双酚 A 型线性热塑性聚碳酸酯，由双酚 A 与光气经界面缩聚或双酚 A 与碳酸二苯酯经熔融缩聚制得。

双酚 A 型聚碳酸酯结构式为



，n = 100 左右，分子链中既含有较为柔软的碳酸酯链又含有刚性的苯环结构。

2.1.2　聚集态结构及特点

聚碳酸酯分子链上的苯环结构导致分子链刚性很大，分子链间缠结作用强，相互滑移困难；聚合物在外力作用下不易变形，尺寸稳定性高；大分子链取向困难，难于结晶，通常呈无定形态。

2.1.3　性能特点

1）物理性能　聚碳酸酯是一种无定形、无毒、无味、透明的热塑性工程塑料，相对密度 1.20，具有良好的透光性，0.1 μm 厚的膜对 350～650 nm 波长的光，透过率达 68%～88%，折射率为 1.586。

2）力学性能　聚碳酸酯力学性能优良，既韧又刚，无缺口抗冲韧度在热塑性塑料中名列前茅，接近玻璃纤维增强的酚醛或不饱和树脂，呈延性断裂。成形制品尺寸稳定性好。缺点是耐疲劳强度和耐磨性较差。

3）热性能　聚碳酸酯耐热性好，热分解温度在 300℃以上，长期工作温度可达 120℃，热变形温度为 135～145℃。耐寒性好，脆化温度达 -100℃。线膨胀系数低。

4）电性能　聚碳酸酯分子极性小，玻璃化转变温度高，吸水性低，因此具有优良的电绝缘性能，体积电阻率和介电强度与聚酯（PET）相当，介电损耗角正切值仅次于聚乙烯和聚苯乙烯，且几乎不受温度影响。

5）耐化学药品性　室温耐水、稀酸、氧化剂、盐、油、脂肪烃，但不耐碱、胺、酮、酯、芳香烃。在很多有机溶剂中溶胀，常用的溶剂有二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷等。

6）耐老化性能　聚碳酸酯耐老化性能优良，将1.33 mm 厚的薄板置于耐候试验机中经历相当于户外条件下 1 年时间，测试表明其力学性能基本不变，而且聚碳酸酯的耐热老化性能同样优良。

2.2　分类及特性

聚碳酸酯一般根据生产方法分为光气法和酯交换法。

1）酯交换法　酯交换法是在碱性催化剂存在下，将双酚 A 与碳酸二苯酯在高温、高真空下熔融，待反应分子量达到所需值时出料，水下冷却、切粒即得成品。酯交换法只能生产低、中黏度的树脂。

2）光气法　光气法是采用界面缩聚制备聚碳酸酯的方法，以溶有双酚 A 钠盐的氢氧化钠水溶液为一相，有机溶剂如二氯甲烷为另一相，将光气导入体系，在常温常压下，双酚 A 钠盐与光气进行界面缩聚得到聚碳酸酯，然后将经中和处理后的反应液再进行水洗与沉淀，以除去反应溶液中的盐和低分子量的聚合物以及未参与反应的双酚 A。光气法可以制备高、中、低分子量的树脂。

2.3　改性及应用

聚碳酸酯改性主要有两种途径：①采用或引入新的单体通过共聚改性开发新型的聚碳酸酯品种。②通过物理共混，掺入适当添加剂或其他聚合物树脂，使现有聚碳酸酯树脂高性能化、功能化和复合化，实际运用的主要是后者。

（1）共聚改性

共聚改性聚碳酸酯品种主要有卤代双酚 A 型聚碳酸酯、聚酯聚碳酸酯、有机硅－聚碳酸酯、环己烷双酚型聚碳酸酯等。

1）卤代双酚 A 型聚碳酸酯

① 简介　卤代双酚 A 与光气通过界面缩聚反应制备。改性产品具有优良的阻燃性和更高的熔融温度、拉伸强度，但成形加工性差。

② 研制及生产单位　美国通用电气（GE）、德国拜耳（Bayer）、日本帝人化成和三菱瓦斯化学工业公司、中国晨光化工研究院。

③ 应用　很少单独用作制品，通常是作为一种与普通级聚碳酸酯相容性良好的高分子阻燃剂使用。

2）聚酯聚碳酸酯

① 简介　在聚合物分子链中引入聚苯二甲酸双酚 A 酯链段单元，显著提高了聚碳酸酯的耐热性，连续使用温度提高到 160～170℃。

② 研制及生产单位　美国通用电气公司、美国陶氏化学公司、美国联合化学公司、德国拜耳、日本三菱化学工业公司。

③ 应用　用于电气、汽车等工业部门作电子电器零部件、联结器、插座、前灯透镜、灯罩、医疗器械等。

3）有机硅－聚碳酸酯

① 简介　在聚合物分子链中引入有机硅嵌段，提高了氧气透过率，同时大大提高了对无机材料尤其是玻璃等含硅材料的粘接力。

② 研制及生产单位　美国通用电气公司

③ 应用　制造光学透明薄膜（片）和选择性渗透膜

4）环己烷双酚型聚碳酸酯

① 简介　采用环己烷双酚替代部分双酚 A，产品较普通聚碳酸酯的耐热性、机械强度、电绝缘性、耐应力开裂性和透明度都好得多。

② 研制及生产单位　美国联合碳化物公司、中国晨光化工研究院。

（2）共混复合改性

1）玻璃纤维增强

① 简介 在聚碳酸酯中加入20%～40%的玻璃纤维后，机械强度和弹性模量可提高2～3倍，硬度提高20%～50%，线膨胀系数降为原来的1/3，耐应力开裂能力提高6～8倍，长期使用温度提高20～30℃。缺点是冲击韧性下降，透明度消失。

② 研制及生产单位 美国通用电气公司、美国LNP公司、美国Thermofil公司、德国拜耳公司、日本出光石油化学公司、日本帝人化成公司和三菱瓦斯化学工业公司、中国晨光化工研究院、大连第七塑料厂、上海染化二厂、南京聚隆化学公司、山东道恩化学公司等。

③ 应用 广泛用于机械、电气、航空航天、汽车等行业的零部件生产。

2）共混合金品种

① 简介 与聚碳酸酯形成共混合金的树脂主要有ABS、PE、PA、POM、PVC、PBT、PET、PS、PMMA、热塑性弹性体（TPE）、氯化聚醚、聚四氟乙烯（PTFE）等。

a）PC/ABS 基本保持聚碳酸酯高机械强度和耐热性，显著提高加工流动性以及抗应力开裂能力。

b）PC/PE 加工流动性好，缺口抗冲击韧度高，耐沸水性能大大提高，耐候性及耐热老化性能优良。

c）PC/PA 机械强度尤其是抗冲击韧度高，耐化学药品性及耐热性好。

d）PC/POM 耐有机溶剂性和耐应力开裂性好，耐热性好。

e）PC/PBT 两者溶解度参数接近，相容性好，合金力学性能高，耐热性高，耐化学药品性好，加工流动性好。

f）PC/PMMA 提高PC抗冲击韧度和耐开裂强度，同时耐热老化和耐沸水性能也有很大提高，合金还具有美丽的珍珠光泽。

g）PC/TPE 缺口抗冲击韧度高，耐低温、耐溶剂性好。

② 研制及生产单位 美国通用电气公司、美国LNP公司、美国Thermofil公司、德国拜耳公司、日本出光石油化学公司、日本帝人化成公司和三菱瓦斯化学工业公司、中国晨光化工研究院、大连第七塑料厂、上海染化二厂、南京聚隆化学公司、山东道恩化学公司等。

③ 应用 广泛用于机械、电气、航空航天、汽车等行业的零部件生产。

2.4 成形加工

2.4.1 工艺性能

聚碳酸酯的工艺性能典型值见表2.3-82。

表2.3-82 聚碳酸酯的工艺性能

性能	PC典型值
熔融温度/℃	220
熔体指数/g·(10 min)$^{-1}$	3～12
成形收缩率/%	0.6～0.7

聚碳酸酯的流变特性见图2.3-12和图2.3-13。

2.4.2 预处理及后处理工艺

成形加工前必须严格干燥，水分含量应低于0.02%，常用的干燥工艺：常压热风干燥，温度110～120℃下约24 h，真空干燥，温度110～120℃下约8 h。

若制品壁厚较大、形状复杂、尺寸精度要求较高，则需要进行退火处理，常用退火工艺：110～120℃下1～10 h，制品厚度越大，退火时间越长。

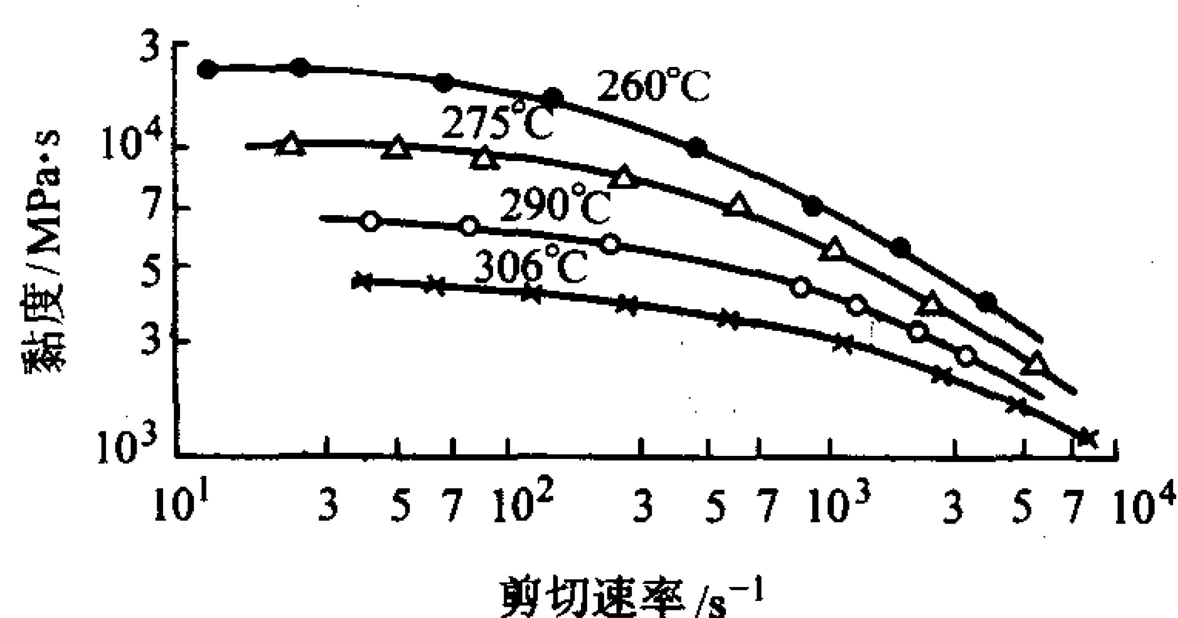


图2.3-12 光气法PC在不同温度下的黏度－剪切速率曲线

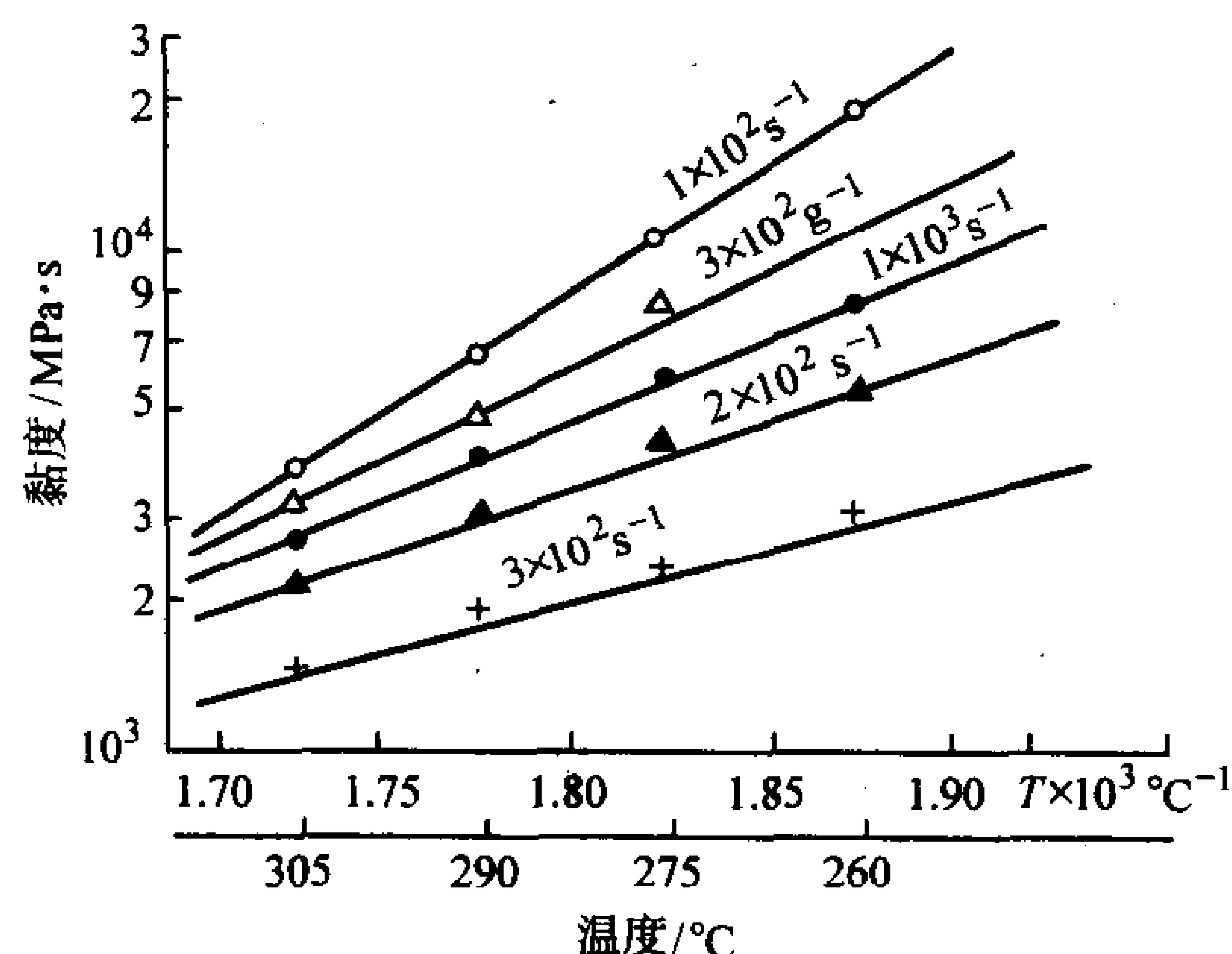


图2.3-13 光气法PC在不同剪切速率下的黏度－温度曲线

2.4.3 使用工艺

聚碳酸酯在高温下对微量水分十分敏感，成形加工前必须使水含量降至0.02%以下，为减少内应力，注射成形时应保持模温在70～110℃左右。注塑压力比一般树脂高。

1）聚碳酸酯的注塑成形工艺 见表2.3-83

表2.3-83 聚碳酸酯的注塑成形工艺

工艺参数	数值	工艺参数	数值
料筒温度/℃		注射压力/MPa	60～140
前部	270～300	螺杆转速/r·min^{-1}	30～120
中部	270～300	螺杆背压/MPa	0～10
后部	240～280	成形周期/s	
喷嘴温度/℃	270～300	注射	1～25
模具温度/℃	70～110	冷却	5～40

2）聚碳酸酯的挤出成形工艺 见表2.3-84

表2.3-84 聚碳酸酯的挤出成形工艺

加料段温度/℃	压缩段温度/℃	计量段温度/℃	冷却温度/℃	螺杆转速/r·min^{-1}
<200	240	250～260	90	30～60

3）聚碳酸酯的机械加工 聚碳酸酯的制品和半成品可以机械切削加工，如车、刨、铣、钻等。加工工具要锋利，制品宜用水冷却，进刀量要适当，切削加工后的制品要消除油垢，放入110℃的烘箱中热处理0.5～2 h。

3 聚对苯二甲酸丁二醇酯

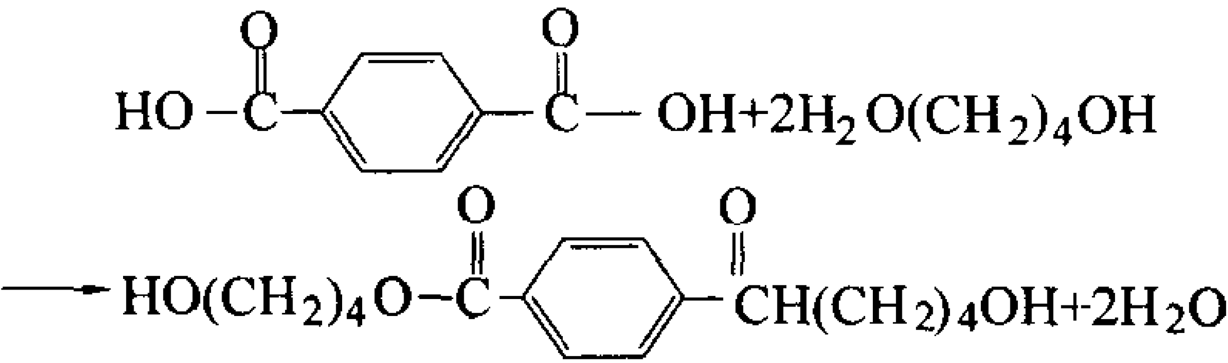
聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）最早由德国科学家P.Schlack于1942年研制而成。未改性PBT的成形收缩率较

大，加之它的力学性能大多不及其他通用工程塑料。因此目前大部分都采用玻璃纤维增强或无机填料改性。改性 PBT 的突出特点是成形加工性能优异，具有优良的性能－成本均衡性。

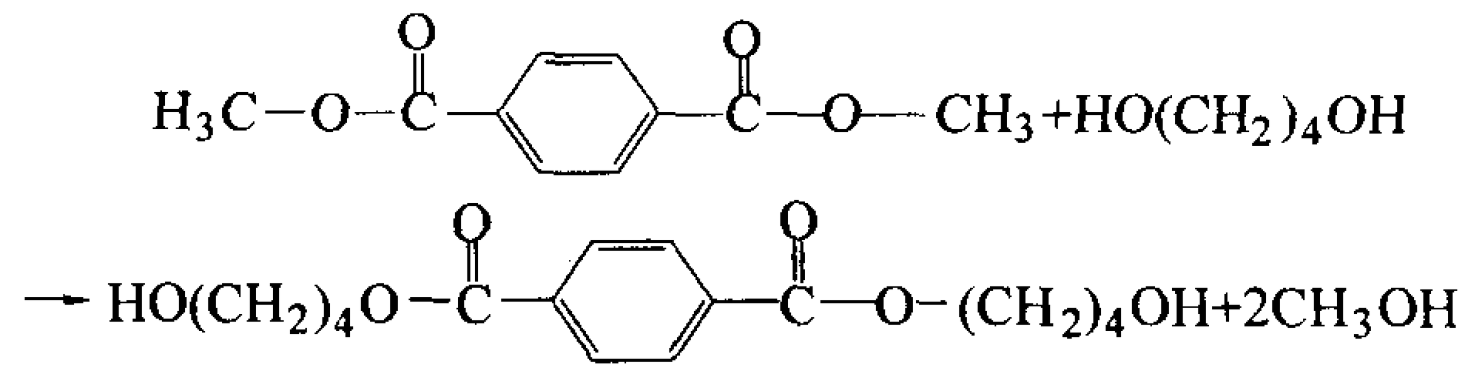
3.1　合成

PBT 的生产技术与聚对苯二甲酸乙二醇（PET）基本相同。PBT 是由对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与过量的 1，4－丁二醇（BG）在 150～170℃有催化剂存在下，通过酯交换法或直接酯化法制得对苯二甲酸双羟丁酯（BHBT），然后升温 250℃，在真空或催化剂存在下缩聚而成。其反应式：

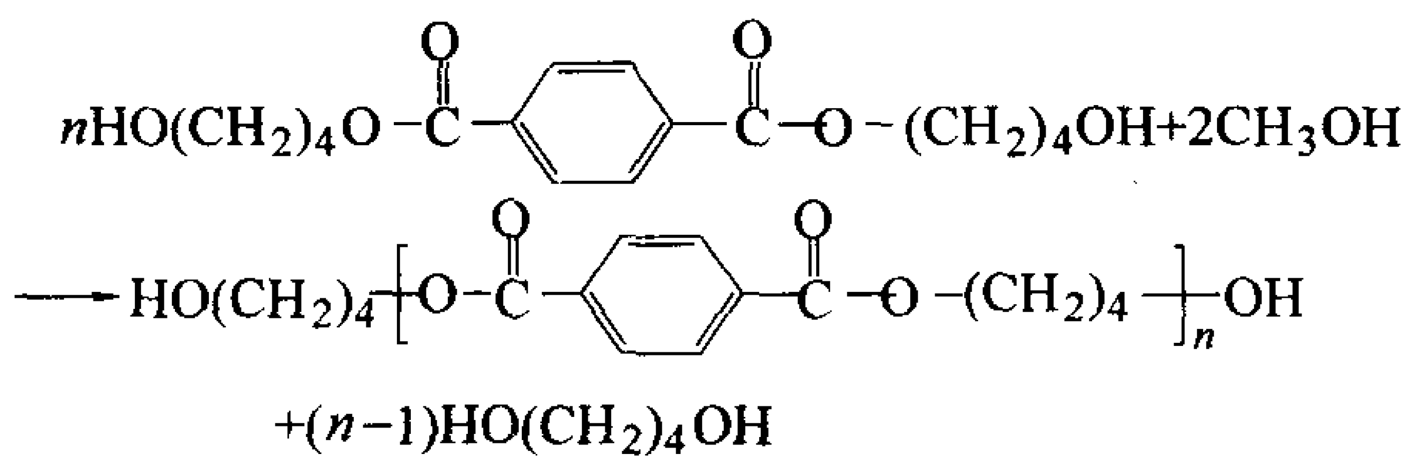
（1）直接酯化



（2）酯交换



（3）缩聚



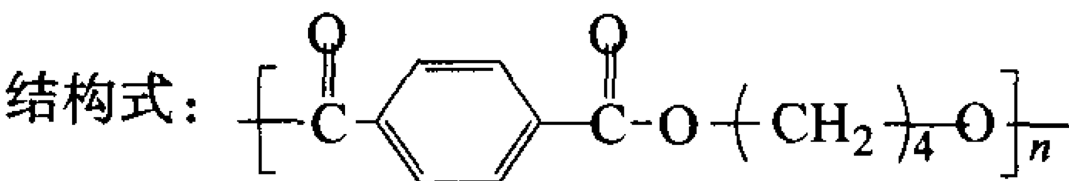
采用直接酯化法生产 PBT 时，在酯化反应时丁二醇缩合后容易生成四氢呋喃，但如能选择合适的酯化催化剂能很好地抑制四氢呋喃的生成。该法所生成的四氢呋喃能与水分开而作为副产物加以利用。但在酯交换法中，所生成的四氢呋喃与甲醇的分离则较为困难，因此生产成本较高。

近年来，国外已实现了 PBT 连续缩聚法，有的还采用了固相聚合新工艺，使 PBT 的生产成本进一步降低，从而加强了 PBT 与其他工程塑料的竞争能力。

3.1.1　结构

英文名称：Polybutylene Terephthalate

简称：PBT 或 PBTP

结构式：

PBT 分子主链是由每个重复单元刚性的苯环和柔性脂肪醇联接起来的饱和线型分子组成，分子高度几何规整性和刚性部分使聚合物具有较高的机械强度，突出的耐化学试剂性，耐热性和优良的电性能。分子中没有侧链，结构对称，满足紧密堆砌的要求，因而聚合物具有高度结晶性和高熔点。

3.1.2　性能

1）物理、力学性能　见表 2.3-85。

表 2.3-85　PBT 的物理、力学性能

项　目	单位	试验法 ASTM	增强型牌号		非增强型牌号	
			3300	3310	2002	2012
难燃性		（UL94）	HB	V-0	HB	V-0
玻璃纤维含量	%	—	30	30	0	0
密度（23℃）/g·cm⁻³	—	D792	1.52	1.67	1.31	1.41
吸水率　浸渍 24 h 平衡	%	D570	0.07 0.25	0.07 0.25	0.09 027	0.09 0.27
拉伸强度（断裂）	MPa	D638	132.4	132.4	52	59.8
相对伸长率	%	D638	2.5	1.5	＞200	25
抗弯强度（最大）	MPa	D790	210.8	210.8	93.2	98.1
弯曲模量	GPa	D790	9.12	11.77	25.5	27.46
抗弯断裂强度	MPa	D732	55.9	61.3	42.2	48.1
悬臂梁抗冲击强度　缺口 无缺口	J/m	D256	93 539	78 451	34 1 790	29 539
洛氏硬度	M	D785	90	90	75	80
磨耗（负荷 1.00 g，cs－17）	mg/L，000 次	D1044	40	40	10	21
动摩擦系数　对钢	—	D1894	0.14	0.14	0.14	0.14
对树脂			0.25～0.32		0.20～0.30	
熔点	℃	D1525	228	228	228	228
热变形温度　0.45 MPa 1.82 MPa	℃	D648	228 213	228 213	154 78	179 85

续表 2.3-85

项目		单位	试验法 ASTM	增强型牌号		非增强型牌号	
				3300	3310	2002	2012
软化点		℃	D1525	218	218	214	216
线膨胀率（常温）	流动方向 垂直方向	$10^{-5}K^{-1}$	D596	2 7		10	9
介电常数	10^2 Hz 10^6 Hz	*	D150	3.7 3.6	3.9 3.7	3.3 3.3	3.2 3.1
介电损耗	10^2 Hz 10^6 Hz	*	D150	0.002 0.020	0.006 0.014	0.002 0.020	0.002 0.020
体积电阻率/Ω·cm		* *	D257	5×1 016	5×1 015	5×1 015	1×1 015
绝缘破坏强度 /kV·mm⁻¹	短时间法 阶段升压法	*	D149 D149	23 18	16 17	14 13	14 12
耐电弧性/s		* * *	D495	125	123	173	117

注：* 试片厚 3.2 mm；* * 试片厚 3.0 mm；* * * 试片厚 2.0 mm。

2）难燃性　PBT 本身不具有难燃性，只有在其中加入百分之几的阻燃剂即达到 UL94 规定的 V-0 标准，其本身与阻燃剂亲和性好。近年来由于高效阻燃剂的发展，不仅可使 PBT 在0.8 mm、0.4 mm 的厚度下能达到 UL94 V－0，还可使阻燃剂在高温下不析出。故易开发出反应型和添加型的阻燃品级，广泛应用与电子电气行业中。

3）电性能　PBT 没有强极性基团，分子结构对称并有几何规整性，具有十分优良的电性能。体积电阻率可达 1 016 Ω·cm，介电强度大于 20 kV/mm。

表 2.3-86 列出了未改性和改性 PBT 的电性能。这些优良的电性能都保证 PBT 在高温和恶劣条件环境中，安全工作，这是尼龙和其他许多增强塑料所不可比拟的，是电子、电气工业的理想材料。

表 2.3-86　PBT 的电性能

项目	未改性 PBT			改性 PBT			改性 PBT		
				30%玻纤增强型			阻燃型		
	5PROA	Valox 310	KR400	Celanex 3300	6G91A	Valox 420	Celanex 3310	Valox 310－SEO	Valox 420－SEO
介电常数 10^6 Hz	3.2	3.1	3.3	3.6	3.5	3.7	3.7	3.7	3.3
介质损耗因素/10^6 Hz	0.023	0.020	0.012	0.020	0.020	0.020	0.014	0.020	0.020
体积电阻率/Ω·cm	2×10^{15}	4×10^{16}	4×10^{16}	4×10^{16}	4×10^{16}	3.2×10^{16}	4.9×10^{15}	3.4×10^{16}	4×10^{16}
介电强度/kV·mm⁻¹	16.8	—	—	20	24	—	21	—	63
耐电弧性/s	125	190	—	125	—	130	12.3	80	—

4）热性能　PBT 主要热性能见表 2.3-87，改性树脂与其工程塑料相比热变形温度并不高，并且在负荷稍大（1.82 MPa）的情况下，热变形温度就迅速下降。但当用玻璃纤维增强，热性能明显改善。

表 2.3-87　PBT 的热性能

性能	单位	测试方法 ASTM	PBT 标准树脂	PBT 阻燃级别	PBT 30%玻纤增强
热变形温度					
0.45 MPa	℃	D648	155	178	115
1.82 MPa	℃		55	56	85
线胀系数	10^{-5}	D696	12.8	9	2.5
热导率	W/（m·K）	C177	0.16		0.21
UL 温度指数					
（受冲击的机械与电气件）		UL08HR2	120	130	140
（不受冲击的机械件）	℃		140	140	140
氧指数	%	D2863	20.6	32	18.2
燃烧性		UL94	HB	V－0	HB

5）化学性能　PBT 具有很强的耐应力开裂性。PBT 制品的内应力小但由于其属于聚酯类高分子化合物，因此不耐强酸、强碱及苯酚类化学药品（见表 2.3-88）。另外，在 50℃以下的温水中，其性能基本不受影响，但在热水中，机械强度将有明显下降。

表 2.3-88　PBT 的耐药品性

名称	质量变化 /%	外观变化	名称	质量变化 /%	外观变化
10%硝酸	+0.13	无	三氯乙烯	+3.06	无
浓盐酸	+0.38	变色	四氯化碳	+0.18	无
10%硝酸	+0.19	变色	酸酸乙酯	+0.90	无
浓硝酸	+9.33	被浸渍	丙酮	+1.22	无
30%硫酸	+0.15	无	丁酮	+0.81	无
浓硫酸	—	溶解	二甲基甲酰胺	+1.44	无
28%氨水	+0.40	无	甲醇	+0.42	无
10%氢氧化钠	+1.80	被浸渍	乙二醇	－0.44	无
60%氢氧化钠	－1.72	被浸渍	正庚烷	+0.09	无
醋酸	+0.58	无	苯	+0.66	无
苯胺	+1.67	无	汽油	+0.11	无
二氯乙烯	+4.50	无	矿物油	+0.07	无

6）耐候性 PBT有一定的耐候性，在长时间暴露于高温条件下，其物理性能几乎不下降。增强PET经过室外老化试验或人工加速老化试验，力学性能、电性能和其他性能变化不大，特别是黑色的PBT更具有优异的耐候性。

7）耐磨性 PBT本身的摩擦系数很小，仅大于氟塑料且与聚甲醛差不多，其磨损量比PC、POM小得多。利用它的这种性能和滑动性可制造各种机械零件，如滑动部件。它的吸水性小，尺寸稳定适于制造精密零件。

3.2 成形加工

3.2.1 注射成形

（1）设备

PBT注塑常采用柱塞式或螺杆式注塑机，其中以单螺杆式注塑机为最好，对小型制品，柱塞式注塑机一般也可满足要求。采用单螺杆注塑机时，螺杆行程为0.8～1.0D（直径），一般采用三段式螺杆，以确保PBT物料的熔融塑化。螺杆的有效长度为16～20D。为了避免塑化时PBT熔融溢出喷嘴，应采用自锁式喷嘴和回流阻止器，料筒和回流阻止器之间的间隙应不大于0.6 mm。

（2）模具

由于PBT的结晶速度快，成形周期短，为了能够通过物料塑化时的压力来消除冷却造成的体积收缩，在设计模具时，应避免将浇口、分流道的尺寸和浇口尺寸计算得太小。喷嘴孔一般要扩展成大于1°的锥形，以防止脱模时拉断喷嘴浇道。模具采用自隔浇口分流道，但分流道界面直径不能小于1.5 mm，为了在发生故障时或开机前浇口分流道脱模迅速，应有快速关闭装置。

（3）工艺特性

增强PBT与其他增强工程塑料相比，具有良好的成形流动性，因此可以制得薄壁制品。流动距离和制品厚度的比值（L/t），在标准的成形条件，当厚度为2 mm时为300左右；厚度为0.5 mm时为100左右。

成形玻璃纤维增强PBT时，由于玻璃纤维在一定方向上的取向，成形收缩存在着各向异性。例如，增强PBT-1030在与流动方向相同的方向上成形收缩率仅为0.25%，而在与流动方向垂直的方向上成形收缩率则达到1.0%。另外，增强PBT虽然已经具有较高的结晶度，但在较高的温度下，其结晶速率还会进一步提高，因此对于高温下使用的PBT制品，必须考虑到这一因素，将加热成形收缩率与标准条件下的成形收缩率进行迭加。PBT的成形收缩率还与制品的几何形状、成形条件、浇口形式、制品冷却后的储存时间以及储存温度等因素有关。

PBT是整个工程塑料中吸水率最低的品种之一，230℃的吸水率仅为0.3%。PBT因吸水而导致制品尺寸的变化也极小。图2.3-14和图2.3-15分别表示增强PBT在23℃和95℃时吸水率与在水中浸渍时间的关系。

由图可知，增强PBT制品尺寸变化基本上是因吸水所致。

（4）注射成形工艺

目前PBT的成形加工大多数采用注射成形法，由于PBT的二次转变温度（冻结温度）处于室温附近，这样，它的结晶化就能快速地进行，注射成形时模具温度可以较低，成形周期也可以缩短，而且被加热的物料在模腔内的流动性也非常好。

1）干燥 注射成形PBT粒料由于吸水率很低，一般不需进行干燥。长期在潮湿环境中储存的粒料则需进行干燥。干燥条件：空气中120℃、干燥3～6 h或150℃、1～3 h，真空中80℃，6～8 h。

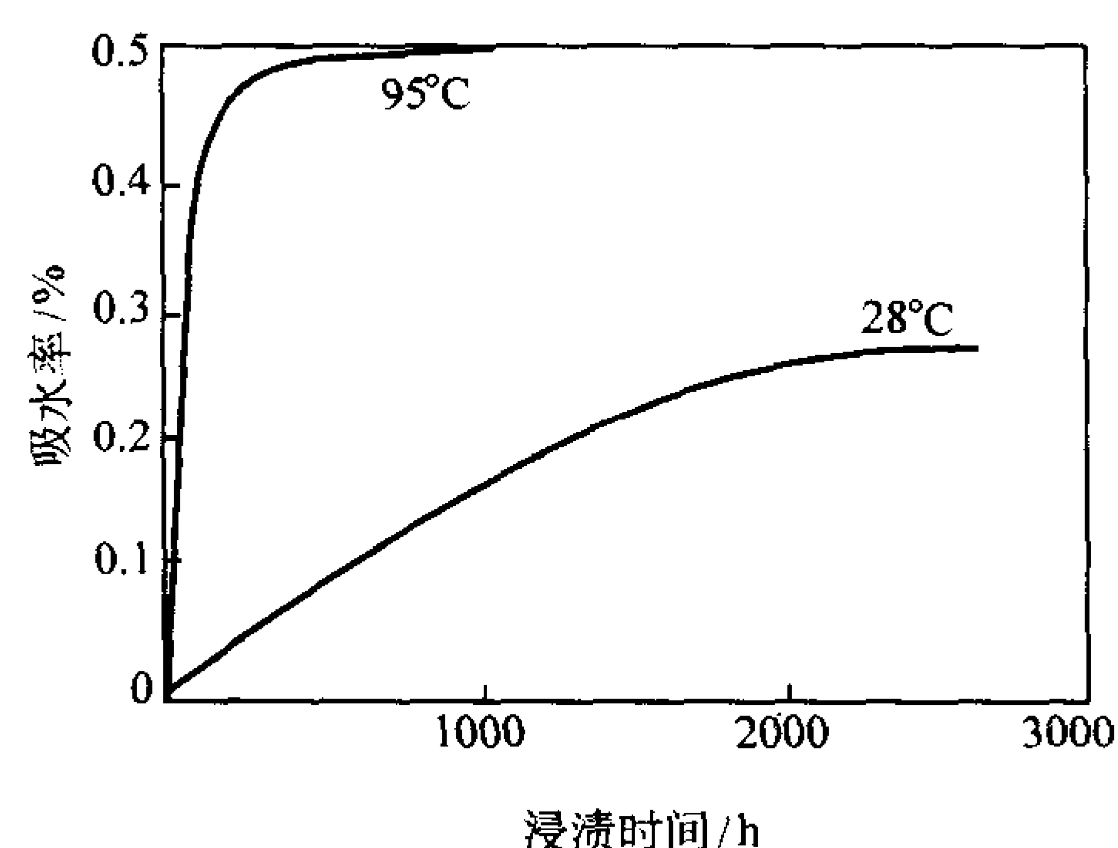


图2.3-14 增强PBT吸水率与在水中浸渍时间的关系

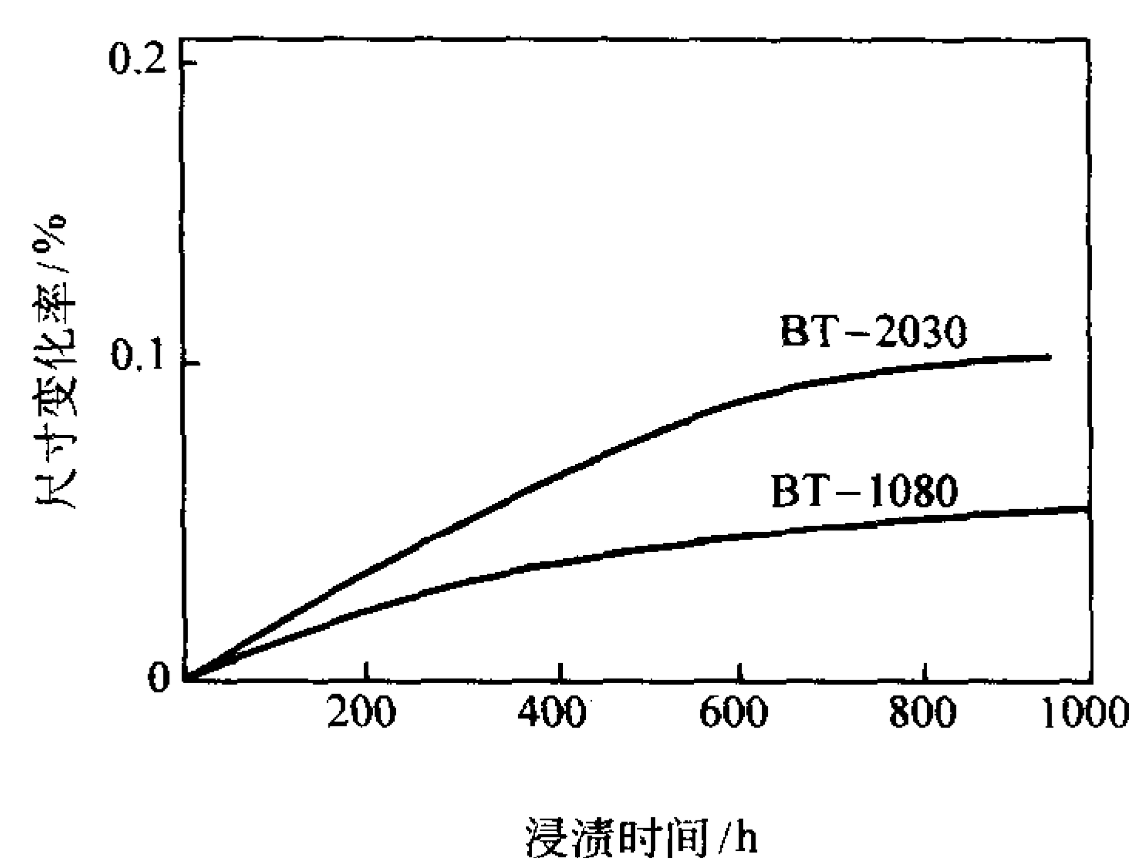


图2.3-15 增强PBT因吸水而导致品尺寸变化的情况

2）料筒温度 PBT的熔融温度为220℃～225℃，最适宜的料筒温度为230～270℃。温度低于230℃。物料不能充分熔融；高于270℃则容易使物料发生热老化现象，从而使制品的韧性下降，但色泽不会发生明显变化。料筒的温度控制一般可分为5段：第一段230℃；第二段235℃；第三段240℃；第四段245℃；第五段250℃。喷嘴温度控制在255℃左右。

3）模具温度 PBT在注射成形时的模具温度一般均可控制得较低：未增强PBT60℃左右，增强PBT80℃左右。在上述模具温度下，能得到表面光泽度很高的制品，而且也有利于脱模。PBT在注射成形过程中，如果制品尺寸精密度高，模具温度的波动幅度不应大于4℃，否则，不仅影响充模注射，而且还会影响制品的尺寸稳定性。因此，可采用封闭式循环间接冷却的模具恒温装置，表2.3-89、表2.3-90为不同注射量PBT注射成形制工艺条件。

3.2.2 挤出成形

PBT一般仅在成形片材和薄膜片材时，才采用挤出成形，挤出成形的工艺条件与注射成形基本相似，仅料筒温度略高些。原料在120℃下预干燥3～4 h，料筒温度控制在274～293℃的范围内，通常采用压缩比为3.0～3.9的聚丙烯用挤出螺杆。

1）薄膜挤出成形 采用一般的挤出成形机。要进一步提高PBT薄膜的机械强度和热变形温度，则可用提高冷却辊温度的方法来实现。但冷却辊温度过高会导致薄膜透明度的

表 2.3-89 PBT 注射成形制工艺条件

工艺条件		注射量	
		170	1700
料筒温度/℃	前部	249	249
	中部	260	260
	后部	260	266
喷嘴温度/℃		260	266
模具温度/℃		38	66
注射压力/10^5 Pa		56~70	100
注射时间/s		10	15
冷却时间/s		15	35
螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$		60	90
制品重量/g		62.4	1 134

表 2.3-90 PBT 典型制品的注射成形工艺条件

工艺条件		线圈绕线管	回扫变压器	汽车零件	照相机零件	外壳
一次成形数量/个		4	1	2	4	1
制品总量/g		30	40	40	10	300
料筒温度/℃	前部	180	180	200	235	210
	中部	210	210	230	—	235
	后部	235	230	250	250	255
喷嘴温度/℃		230	235	240	255	240
一次注射压力/10^5 Pa		400	950	1 400	1 700	1 000
二次注射压力/10^5 Pa		800	—	800	400	700
螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$		70	60	100	200	50
模具温度/℃		50	65	60	70	55
注射时间/s		80	3	10	10	30
冷却时间/s		1.5	20	30	10	40

降低，通常当冷却辊温度大于 88℃时，就会使 PBT 薄膜失去透明性。对于厚度为 0.05 m 的透明薄膜，冷却辊温度应为66℃~71℃。

2) 片材挤出成形 PBT 片材挤出成形的温度比薄膜略低，用一般挤出成形机也可成形加工。与成形 PBT 薄膜相似，如果冷却速度过慢，则 PBT 片材表面会变得模糊不清，失去透明性。用空气吹塑法成形的 PBT 片材，由于不能快速冷却，表面容易发生起雾现象。PBT 的挤出片材具有优良的抗冲强度，在室温下可达 19×10^3 J/m^2；在 −18℃时仍有 17.5×10^3 J/m^2。表 2.3-91 为 PBT 片材的挤出成形工艺条件。

表 2.3-91 PBT 片材挤成形工艺条件

工艺条件		数值
螺杆直径/mm		87.5
螺杆类型		渐变式
螺杆压缩比		4:1
螺杆计量段槽深/mm		36.1
料筒温度/℃	前部	260
	中部	260
	后部	266
机头温度/℃		266
冷却辊温度/℃	上部	63
	下部	77
螺杆线速度/$m\cdot min^{-1}$		0.82
螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$		20
机头宽度/mm		330
片材厚度/mm		2.5

3.2.3 二次加工

PBT 可进行涂装、黏结、超声波熔接、攻丝及其他机械加工等多种二次加工（见表 2.3-92）。

PBT 制品的外观光滑，耐热性好。适宜进行高温烘烤涂装采用的涂料有丙烯酸酯、聚氨酯、醇酸树脂、三聚氰胺等系列。在 120~170℃温度范围内烘烤，可形成有光泽的涂膜。PBT 的黏结，可采用环氧树脂、丁腈橡胶、聚氨酯系列的胶黏剂（以环氧树脂为最好）。如采用超声波熔接，其黏结效果比使用胶黏剂更为优异。

PBT 还可进行车、削、铣、刨及钻孔等机械加工，也具有优良的二次加工性。

表 2.3-92 胶黏剂和超声对 PBT 制品黏结效果

黏结方式		固化方式	剪切强度	
			PBT~PBT	PBT~铝
胶黏合剂黏结	环氧树酯	120℃，1 h	70	74
	丁腈橡胶	室温，24 h	85	95
	聚氨酯	室温，24 h	95	26
超声波熔结		1 kW，20 Hz	210	—

3.3 改性

3.3.1 改性方法

1) 复合化 PBT 存在一些缺点，如：受载荷作用时使用温度低；高温时刚性强度低。用玻璃纤维复合增强可以大大改善以上缺点，例如非增强型受载荷作用耐温约 80℃而玻璃纤维增强复合后耐温可达 210℃。增强剂也可采用其他无机纤维。但是用玻璃纤维增强后，成形收缩率呈各向异性，为克服这种现象可改用玻璃微珠做增强剂。

2) 合金化 利用 PBT 与其他聚合物相容性好的优点，与其他树脂合金化，可提高其性能。在无缺口条件下，PBT 试样进行悬臂梁式冲击不会断，而试样若有缺口则只能承受 0.29~0.49 J/cm，受缺口的影响很大。为改善这种性能可与聚合物弹性体合金化。这类弹性体有丁二烯系橡胶、丙烯酸系橡胶和丙烯酸酯系改性橡胶等。也可选用其他烯烃类弹性聚合物。与以上聚合物进行合金化后其强度，载荷温度都会降低。为了提高力学性能可与 PA6 合金化；为提高载荷温度可与 PET、PC、PAR 合金化；为减轻玻璃纤维增强 PBT 成形时收缩率各向异性，避免翘曲变形，也可以用 PC、PET、丙烯酸树脂合金化，为提高表面光泽可与 ABS、PC 等树脂合金化。

3.3.2 PBT 的合金改性

根据共混改性原则，PBT 的溶解性参数（SF）为 10.8，在各类塑料中仅次于尼龙（12.7~13.6）和酚醛树脂（11.5），因而 PBT 与其他高分子化合物有良好的相混性。PBT 的共混改性，主要是围绕改进 PBT 韧性、耐电弧性和耐应力开裂性进行。

(1) PBT/PET

由于 PET 的玻璃化温度要比 PBT 高 50℃左右，因此 PBT 与 PET 共混，物的热变形温度和高温下的弹性模量均比纯 PBT 更提高，如果采用玻璃纤维增强 PBT 也具有相同的效果。用 PET 共混改性 PBT，能在很大程度上改善 FBT 制品的翘曲性。另外，由于共混体的结晶性将会有所下降，因此，即使加入玻璃纤维增强，制品也能显示出良好的表面光泽。如果在共混体中再加入纵横尺寸相近的填料对制品翘曲性将会有更大的改进。

(2) PBT/PC

聚碳酸酯的玻璃化温度高达 150℃，而 PBT 仅为 30℃，

通过聚碳酸酯的共混改性，可明显提高PBT的热变形温度。但PBT的耐药品性和耐磨耗性则会有所下降。因此，应根据不同的使用要求来确定聚碳酸酯的加入量。聚碳酸酯虽然具有优异的抗冲强度，但仅仅用其来改性PBT，并不能明显改进PBT的缺口抗冲强度。通常应采用与聚丁二烯接枝聚合物、丙烯酸酯橡胶、EVA、聚胺酯弹性体等一同共混的方法，才能获得良好的改进效果。

(3) PBT/聚烯烃

1) PBT/聚乙烯系列　PBT与乙烯系列聚合物共混，可提高其抗冲强度。但是，乙烯系列聚合物与PBT的相容性不够理想，在共混时容易发生两相结构。为了提高PBT与乙烯系列聚合物两相结构界面的黏附力，通常应加入玻璃化温度较低的橡胶类聚合物，或者将乙烯系列聚合物与其他单体进行共聚。表2.3-93列出乙烯系列聚合物共混改性PBT种类及其共混物性能。

表2.3-93　共混改性PBT的聚合物种类及共混物性能

名称	加入量/%	乙烯系列聚合物共混改性PBT性能			
		抗冲强度(缺口)/J·m^{-2}	抗弯强度/GPa	抗弯强度/MPa	伸长率/%
乙烯－丁烯－1－无水马来酸	0	41	2.9	1 18	6.7
	20	134	1.77	71	6.5
	40	200	1.0	45	6.9
乙烯－无水马来酸	20	90	1.8	71	6.5
乙烯－丙烯－无水马来酸	20	90	1.75	70	6.5
乙烯－丁烯－1－马来酸酰亚胺	20	200	1.7	68	7.3
	40	400	0.95	115	6.7

2) 二烯烃系列橡胶共混改性PBT　二烯烃系列橡胶共混改性PBT，能提高PBT的抗冲强度，用于改性PBT的二烯烃系列橡胶主要有丁二烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、含有腈基的改性橡胶等。聚苯乙烯共混改性PBT性能见表2.3-94所示。

表2.3-94　聚苯乙烯共混改性PBT性能

项　目	聚苯乙烯含量/%			
	0	10	20	50
拉伸强度/MPa	127	127.1	126.7	101.5
断裂伸长率/%	2.5	2.10	2.15	2.10
弯曲强度/MPa	194.2	193.5	193	172.5
弯曲模量/GPa	10.2	10.1	9.9	6.2
缺口抗冲击韧度/J·m^{-2}	82	79	83	59
热变形温度/℃	205	202	200	169
平成形制品翘曲率/%	2.01	0.36	0.31	0.25

聚苯乙烯与PBT共混，可提高其热变形温度；玻璃纤维增强PBT与聚苯乙烯共混，可降低其翘曲性。另外，PBT与橡胶改性的ABS等共混，可降低其翘曲性，提高其抗冲强度。

3) PBT/聚氨酯　聚氨酯具有与橡胶相似的弹性和韧性，在PBT中共混聚氨酯，PBT的抗冲强度可比原来提高1倍以上。另外，在PBT与聚氨酯共混物中加入聚碳酸酯，对提高PBT缺口抗冲强度将更为有利。例如，PBT、聚氨酯、聚碳酸酯三者的共混比例为50:25:25时，共混体的缺口抗冲强度可高达850～1 400 J/m^2，而未改性前PBT仅为44～50 J/m^2。

3.3.3　PBT的改性品级

1) 低翘曲PBT　增强PBT由于玻璃纤维的取向会产生各向异性现象，往往引起制品翘曲变形。近年来采用滑石粉、云母或玻璃珠等无机填料取代玻璃纤维，或者分别与玻璃纤维合并使用的方法。例如，日本三菱化成公司的PBT产品中，低翘曲性品级有NOVADUR 5010F1～5010F6和5010G等，前者分别加入了各种无机物，后者仅加入玻璃珠。最近又开发成功的含有30%玻璃纤维的低翘曲品级6308GN3比上述品级的耐翘曲性和耐热性更好，而且制品的表面光泽优良，即使模温在80℃左右，其表面光泽也可与末改性的FBT制品相媲美（见表2.3-95）。

表2.3-95　低翘曲PBT的性能

项目		5308G	5010G
密度/g·cm^{-3}		1.52	1.52
吸水率（23℃，24 h）/%		0.07	0.07
拉伸强度/MPa		149	121
断裂伸长率/%		5	6
弯曲强度/MPa		2 01	199
缺口冲击韧度/J·m^{-2}		90	100
热变形温度/℃	18.6×10^5 Pa	214	215
	4.6×10^5 Pa	220	220
成形收缩率/%	平行方向	0.55	0.59
	垂直方向	1.70	1.61
体积电阻率/Ω·cm		1 015	1 015
介电常数	10^3 Hz	3.9	3.9
	10^6 Hz	3.8	3.8
介质损耗因素	10^3 Hz	0.03	0.03
	10^6 Hz	0.018	0.018
击穿电压/kV·mm^{-1}		21	21
耐电弧性/s		110	110

2) 非析出型阻燃PBT　无论是PBT还是增强PBT，如不加入阻燃剂，其阻燃性均属UL94HB级，只有加入阻燃剂，才能达到UL94V－0级。常用的阻燃剂有溴化合物（如八溴联苯、聚三溴苯乙烯、四溴代双酚等），磷化合物（如红磷、磷酸三溴代苯酯等），氯化合物等。但是加入阻燃剂后，PBT在高温工作环境中常会发生阻燃剂析出现象，从而引起金属接点的接触不良或发生腐蚀。最近，日本三菱化成公司开发了NOVADUB 5010N3和5010GMN3非折出型阻燃PBT，前者为未增强型，后者为用30%玻璃纤维增强型两者均未加入阻燃剂，但阻燃性均达到UL94V－0级。

3) 耐湿热、耐水解性的改性　PBT是含酯键的聚合物，酯键在高温、湿热环境中容易发生水解，性能下降，所以PBT制品不宜在80℃以上热水或湿热（90%RH）场合长时间使用。为此，需对PBT进行必要的改性，德国Húls公司推出的Vestodur3020就是通过改性的有突出耐水解性的树脂。

一些专利也提出了PBT与聚烯烃、尼龙等树脂共混改性的方案。据称美国GE公司推出的耐水解品级Valox VSR4150/4135是PBT与尼龙的合金，这种合金掺入各种不同的添加剂，在高温、高湿环境下，具有极优的水解稳定性。

4) 耐低温冲击性的PBT　未改性PBT的抗冲强度较低，因而阻碍了它在大型零部件上的应用。目前由于节能的需要，制品都向薄型化的方向发展，为了防止组装和二次加工时的破损，也要求制品具有耐高冲击和耐低温冲击的特性。为此近年来出现了耐低温冲击的PBT新品级。如日本工程塑料公司的Valox304、Valox344，日本三菱化成公司的NOVADUR5010T和5010GT。表2.3-96列举了Valox 304、Valox344与末改性PBT和聚碳酸酯性能的比较。

表 2.3-96　耐低温冲击 PBT 与未改性 PBT 性能的比较

项目	Valox340	Valox344	为改性 PBT
抗冲击强度(缺口)/$J\cdot m^{-2}$			
室温	870	760	650～870
-30℃	140	620	100
弹性模量/GPa	2.0	2.12	2.38
抗张强度/MPa	45	45	56～67

5）阻燃性改进　PBT 树脂的阻燃性属 UL94HB 级，常用的阻燃剂有溴化合物、磷化合物、氯化合物、Sb_2O_3 等等。当前，阻燃等级的 PBT 常采用十溴联苯醚和 Sb_2O_3 改型的。虽然阻燃性能可达 UL94V-0，但是，在高温使用时，阻燃剂会从制品表明析出，因而影响制品的质量，为此，各大公司对其展开了深入的研究。如采用核－壳冲击改性剂、高分子聚合物型阻燃剂。增效剂 Sb_2O_3 制得具有高冲击性、燃烧不滴落、制品高温下不起霜、阻燃性达到 UL94V-0 级得 PBT 制品。日本东丽公司研制开出难燃防渗析 1164G30 阻燃 PBT 新品级，其性能如表 2.3-97 所示。

表 2.3-97　阻燃 PBT 新品级性能

项目	1164G30	1184G30－N8
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.64	1.69
拉伸强度/MPa	140	140
断裂伸长率/%	3	3
弯曲弹性模量/MPa	9 300	10 500

续表 2.3-97

项目	1164G30	1184G30-N8
Izod 缺口抗冲击强度/$J\cdot m^{-2}$	60	60
燃烧性（UL94）	V－0	V－0
加热损失（260℃，1h）/%	0.20	0.40

3.4　应用

PBT 主要应用于制作电子电器、汽车、机械设备以及精密仪器的零部件以取代铜、锌、铝及铁铸件等金属材料、酚醛树脂、醇酸树脂及聚邻苯二甲酸二烯内酯（DAP）等热固性塑料以及其他一些热塑性工程塑料。在电子电器中 PBT 用于集成电路、插座、印刷电路基板、角形连接器、电视机回扫变压器的线圈绕线管、插座盖、断路器罩和转换开关等配线零件、音响器、视频器以及小型电动机的罩盖等。在汽车上，PBT 可制作外装零件如后转角格栅、发动机放热孔罩等。采用 PBT 制造得汽车内装零部件，主要有内镜撑条、控制系统中的真空控制阀、制动系统调节阀、混合器控制阀、进口温度控制阀和真空换转阀等。另外，PBT 还被用于汽车点火线圈线管和继电器连接器等。在机械设备上，玻璃纤维增强 PBT 主要制作一些零部件如视频磁带录音机的带式传动轴、电子计算机罩、水银灯罩、电烫斗罩、烘烤机零件以及大量的齿轮凸轮、按钮等。

3.5　牌号及用途

国内外生产的牌号及用途见表 2.3-98～表 2.3-101。

表 2.3-98　上海涤纶厂生产 PBT 商品牌号

型号	玻璃纤维含量/%	性能及用途
D－101	20～25	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、汽车工业配件、部件及制品
SD－102	20～25	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及制品
SD－103	20～25	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及制品
SD－200	—	注射成形，非增强，用于一般工业配件、部件及制品
SD－201	7.5	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、机械、纺织、汽车工业配件、部件、家用电器及其他工程制品
SD－202	20	注射成形，增强级，良好的物理力学强度，阻燃。用于电气、机械、纺织、汽车工业配件、部件及工程制品
SD－203	30	注射成形，增强级，良好的物理力学强度，阻燃。用于电气、机械、纺织、汽车工业配件、部件及工程制品
SD－210GO	20～25	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及制品
SD－211	7.5	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及制品
SD－212	20	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及制品
SD－213	30	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及制品
SD－213W1	20～25	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，是 SD－213 的改性，良好的耐焊性和物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及高强度工程制品
SD－311	20～25	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及制品
SD－312	20～25	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94V－0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、汽车工业配件、部件及制品

续表 2.3-98

型号	玻璃纤维含量/%	性能及用途
SD-313	20~25	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94 V-0，良好的物理力学性能，用于电气、纺织、轻工、汽车工业配件、部件及制品
FR-PBT-I	20~30	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL94 V-0，良好的物理力学性能，耐电弧、尺寸稳定，用于工业配件、部件、汽车零件、涂装及工程制品
FR-PBT-II	20~30	注射成形，增强级，阻燃级别别 UL 94V-0，良好的物理力学性能，耐冲击，抗蠕变,、尺寸稳定，用于工业配件、部件、汽车零件、涂装及工程制品
SD-2000	—	注射成形或挤塑成形，阻燃级别 UL94 V-0
SD-2100	—	注射或挤塑成形，阻燃级别 UL94 V-0
SD-2000G-X	20	注射或挤塑成形，含玻璃纤维增强
SD-2100G-X	20	注射或挤塑成形，含玻璃纤维增强，阻燃级别 UL94 V-0

表 2.3-99 上海涤纶厂部分 SD 型树脂性能指标

性能		单位	SD-2000	SD-2100	性能	单位	SD-2000	SD-2100
密度		$g \cdot cm^{-3}$	1.32	1.48	摩擦系数		0.326	0.302
模塑收缩率		%	1.2~2.2	1.2~2.0	马丁耐热	℃	49	52
布氏硬度		MPa	151	132	热变形温度（1.86 MPa）	℃	64	63
拉伸强度		MPa	55	51	阻燃性，UL94			V-0
弯曲强度		MPa	110	99	介电常数（1 MHz）		2.84	2.4~3.3
压缩强度		MPa	11.9	95				
冲击韧度	缺口	$kJ \cdot m^{-2}$	60.4	5.5	体积电阻率	$\Omega \cdot cm$	2.6×10^{16}	3×10^{16}
	无缺口	$kJ \cdot m^{-2}$	31.8	17.6	介电损耗角正切		2.4×10^{-2}	2×10^{-2}

表 2.3-100 北京化工研究院 PBT 型号性能指标

性能		单位	301-G0	301-G10	301-G20	301-G30	201-G30
密度		$g \cdot cm^{-3}$	1.45~1.55	1.45~1.6	1.5~1.65	1.58~1.69	1.50~1.60
吸水率		%	0.06~0.1	0.05~0.09	0.04~0.09	0.03~0.08	0.03~0.09
成形收缩率		%	1.5~2.2	0.7~1.5	0.3~1.0	0.2~0.8	0.2~1.0
拉伸强度		MPa	51~63	70~90	90~100	110~130	110~130
冲击韧度	无缺口	$kJ \cdot m^{-2}$	19	19	24	34	34
	缺口		6	6	7	10	10
弯曲强度		MPa	83~100	110~130	150~170	170~200	170~200
体积电阻率		$\Omega \cdot cm$	5×1 016	5×1 016	5×1 016	5×1 016	5×1 016
表面电阻率		Ω	累计数据	累计数据	累计数据	累计数据	累计数据
介质损耗因素		≤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
介电常数		10^6 Hz	3~4	3.2~4	204~4	≤4.2	≤4.2
击穿电压		$kV \cdot mm^{-1}$	18~24	19~25	19~27	20~30	20~30
热变形温度		℃	55~70	180~200	200~210	205~218	205~218
玻璃纤维含量		%	0	10	20	30	20
阻燃性		UL94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
水分		%≤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

表 2.3-101 美国通用电器公司（General Electric Plastic Co）Valox PBT

型号	玻璃纤维含量/%	性能及用途
300 系列	—	注射成形，非增强，具有结晶性树枝的润滑性、机械性，用于小齿轮、隋轮、凸轮等的机能零件及低负荷耐热结构，具有优异的性能
310	—	注射成形，标准级，良好的成形性，具有结晶性树脂的润滑性、机械性，用于小齿轮、隋轮、凸轮等的机能零件及低负荷耐热结构，具有优异的性能
325	—	注射成形，标准级，良好的成形性，具有结晶性树脂的润滑性、机械性，用于小齿轮、隋轮、凸轮等的机能零件及低负荷耐热结构，具有优异的性能
310SEO	—	注射成形，阻燃性等级 UL94 V-0，具有结晶性树脂的润滑性、机械性，用于小齿轮、隋轮、凸轮等的机能零件及低负荷耐热结构，具有优异的性能
357	—	注射成形，阻燃性等级 UL94 V-0，良好的抗抗冲强度，具有结晶性树脂的润滑性、机械性，用于小齿轮、隋轮、凸轮等的机能零件及低负荷耐热结构，具有优异的性能

续表 2.3-101

型号	玻璃纤维含量/%	性能及用途
340	—	注射成形或挤出成形，阻燃性等级 UL94 V-0，具有结晶性树脂的润滑性、机械性，用于小齿轮、隋轮、凸轮等的机能零件及低负荷耐热结构
344	—	注射成形，阻燃性等级 UL94 V-0，具有结晶性树脂的润滑性、机械性，用于小齿轮、隋轮、凸轮等的机能零件及低负荷耐热结构，具有优异的性能
400 系列	增强型	注射成形，玻璃纤维填充增强，增强其机械特性、热特性、电气特性等，被广泛用于200℃以上耐热性的高压电子产品
DR-51	15	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 HB，良好的机械特性、热特性、电气特性等，被广泛用于200℃以上耐热性的高压电子产品、电器产品
404	30	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 HB，良好的机械特性、热特性、电气特性等，被广泛用于200℃以上耐热性的高压电子产品、电器部件及制品
DR-48	15	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 HB，增强其机械特性、热特性、电气特性等，被广泛用于200℃以上耐热性的高压电子产品、电器部件及制品
414	40	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 HB，良好的机械特性、热特性、电气特性等，被广泛用于200℃以上耐热性的高压电子产品、电器部件及制品
420	30	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 HB，良好的机械特性、热特性、电气特性等，被广泛用于200℃以上耐热性的高压电子产品、电器部件及制品
420-SEO	30	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 V-0，良好的机械特性、热特性、电气特性等，被广泛用于200℃以上耐热性的高压电子产品、电器部件及制品
457	7.5	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 V-0，良好的机械特性、热特性、电气特性等，被广泛用于200℃以上耐热性的高压电子产品、电器部件及制品
500 系列	增强型	注射成形，增强级，用于非对称形状产品、复杂大型工业部件，低翘曲，耐热，良好的成形性，用于大型、形状复杂、薄壁制品
507	30	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 HB，低翘曲，耐热，良好的成形性，用于非对称、形状复杂的工业部件、薄壁零件及其工业制品
553	30	注射成形，增强级，燃烧等级 UL94 V-0，低翘曲，耐热，良好的成形性，用于非对称、形状复杂的工业部件、薄壁零件及其工业制品
591	—	注射成形，抗静电级，阻燃等级 UL94 V-0，用于电子电器、电讯设备部件、零件及其工业制品
700 系列	—	注射成形，用于电子零件，高频率、高压、耐燃性与电器特性要求高的部件、零件及其制品
735	—	注射成形，耐热级，低翘曲，用于电子零件，高频率、高压、耐燃性与电器特性要求高的部件、零件及其制品
745	—	注射成形，低翘曲，良好的耐抗冲强度，用于电子零件，高频率、高压、耐燃性与电器特性要求高的部件、零件及其制品
750	—	注射成形，低翘曲，阻燃级别 UL94 V-0，耐电弧性能极佳，耐 TRACK，用于电子零件，高频率、高压、耐燃性与电器特性要求高的部件、零件及其制品
760	—	注射成形，低翘曲，阻燃级别 UL94 V-0，耐电弧性能极佳，用于电子零件，高频率、高压、耐燃性与电器特性要求高的部件、零件及其制品
780	—	注射成形，阻燃级别 UL94 V-0，耐电弧性能极佳，耐 TRACK，用于电子零件，高频率、高压、耐燃性与电器特性要求高的部件、零件及其制品
800 系列	增强型	注射成形，替代热固性树脂、金属、铸件、用于电化制品
815	15	注射成形，增强级，高光泽，高强度，低翘曲，替代热固性树脂、金属、铸件、用于电化制品，效果最佳
830	30	注射成形，增强级，高光泽，高强度，低翘曲，替代热固性树脂、金属、铸件、用于电化制品，效果最佳
855	15	注射成形，增强级，阻燃级别 UL94 V-0，高光泽，高强度，低翘曲，替代热固性树脂、金属、铸件、用于电化制品，效果极佳
865	30	注射成形，增强级，阻燃级别 UL94 V-0，高光泽，高强度，低翘曲，替代热固性树脂、金属、铸件、用于电化制品，效果极佳
VC-108	8（碳纤维）	注射成形，含8%碳纤维增强，阻燃级别 UL94V-0，抗静电级，增强其机械强度与耐热温度，用于电子、电气零件及各种通讯机器零件

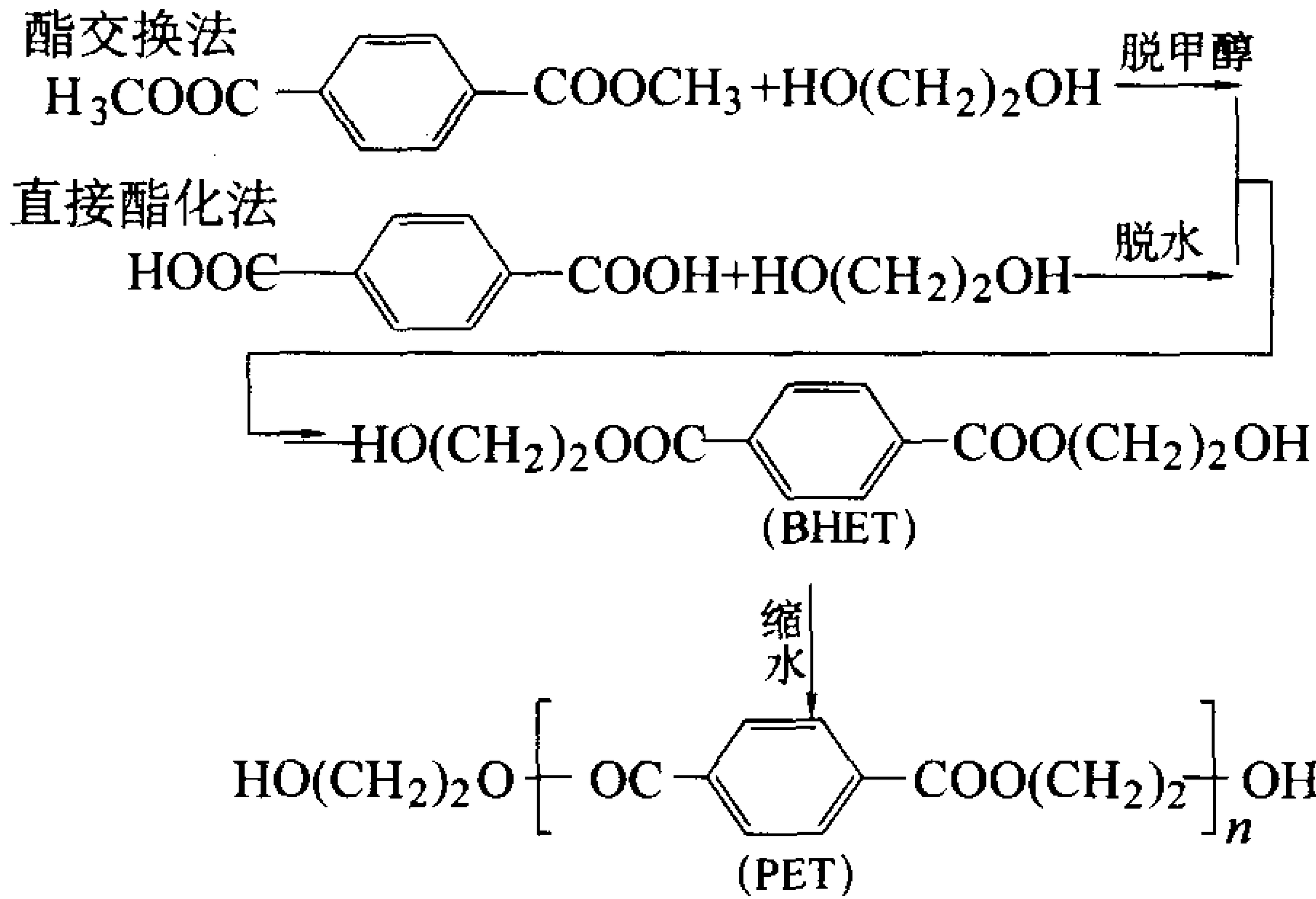
续表 2.3-101

型号	玻璃纤维含量/%	性能及用途
VC－112	12（碳纤维）	注射成形，含12%碳纤维增强，阻燃级别UL94 V－0，抗静电级，增强其机械强度与耐热温度，用于电子、电气零件级各种通讯机器零件
VC－120V	20（碳纤维）	注射成形，含20%碳纤维增强，阻燃级别UL94 V－0，抗静电级，增强其机械强度与耐热温度，用于电子、电气零件及各种通讯机器零件
VC－130	30（碳纤维）	注射成形，含30%碳纤维增强，阻燃级别UL94 V－0，抗静电级，增强其机械强度与耐热温度，用于电子、电气零件及各种通讯机器零件
VIC－4101	15	注射成形，增强级，标准等级，良好的综合物理性能，用于一般通用工业配件、部件级工程制品
VIC－4111	15	注射成形，增强级，标准高流动性能，用于大型工业配件、部件级薄壁制品
VIC－4301	30	注射成形，增强级，用于大型工业配件、部件级薄壁制品
VID－4311	30	注射成形，增强级，标准高流动性能，用于大型工业配件、部件级薄壁制品
VF－600	30	注射成形，增强发泡级，高刚性，用于阻燃发泡制品
VF－608	30	注射成形，增强发泡级，高刚性，用于通用发泡制品
FV－699	10	注射成形，增强发泡级，应用于阻燃发泡制品
9230	30	注射成形，增强级，燃烧等级UL94 V－0，良好的物理力学性能，用于工业配件、部件及制品
9530	30	注射成形，增强级，燃烧等级UL94 V－0，良好的物理力学性能，用于工业配件、部件及工程制品
9730	30	注射成形，增强级，燃烧等级UL94 V－0，良好的物理力学性能，用于工业配件、部件及工程制品
DR－4908		注射成形，阻燃级别UL94 V－0
DR－4910	—	注塑成形，特殊级
DR－4911	—	注射成形，特殊级
DR－4909	—	注射成形，特殊级
2300系列	—	注射成形，PC/PBT复合材料，具有高尺寸稳定性和机械特性，耐冲击、耐高温，用于汽车工业、通讯体系、电子/电器零件，室外设备、运动器材、医疗设备零件
5220系列 6000系列		注射成形，PC/PBT复合材料，具有高尺寸稳定性和机械特性，耐冲击、耐高温，用于汽车工业、通讯体系、电子/电器零件，室外设备、运动器材、医疗设备零件

4 聚对苯二甲酸乙二醇酯

4.1 合成

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的聚合分两步进行，先由对苯二甲酸（DA）或对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇反应制得对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)，然后再由BHET进一步缩聚反应得到PET。BHET的制备又可分为以DMT作原料的酯交换法和以DA作原料的直接酯化法两种。其反应过程可用下式表示：



4.1.1 酯交换反应

一般在150～200℃内进行酯交换反应。常用的催化剂有磷酸锰、醋酸钴、醋酸镁、醋酸钙及它们与三氧化二锑的混合物。根据甲醇蒸发量能准确地确定酯交换反应的终点，酯交换反应产物是对苯二甲酸双羟乙酯是聚合度为1～4的齐聚物的混合物。

4.1.2 直接酯化反应

首先将对苯二甲酸和乙二醇配成淤浆料，然后在220～250℃加压下进行直接酯化反应。直接酯化法需用较多的乙二醇，并且在高温下生成的二乙二醇量也较多，容易使聚合物的熔点降低。为此，可以通过在反应体系中添加弱碱性物和控制对苯二甲酸酸度的方法加以调节。采用这些措施之后，对苯二甲酸和乙二醇的摩尔比可达到接近于1的程度。

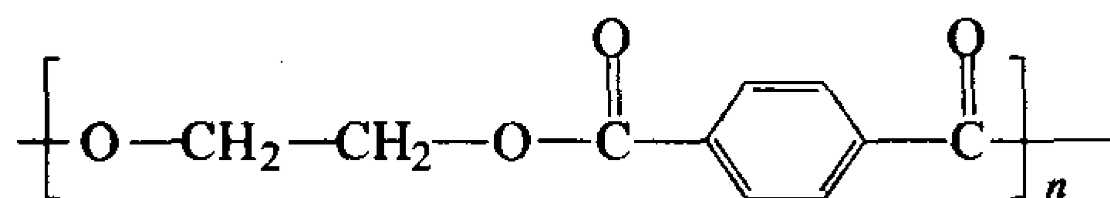
4.1.3 缩聚反应

经过精制的对苯二甲酸双羟乙酯在缩聚釜中，高真空和熔融状态下进行缩聚反应。釜内压力应控制在266 Pa以下，反应温度应严格控制在270～280℃，如低于270℃，则反应不易进行，而高于280℃，聚合物将会发生热分解。反应时必须强烈搅拌。为提高熔融聚合物的热稳定性，可添加少量稳定剂，如亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯等。缩聚反应随着乙二醇的不断蒸出，反应物的黏度不断提高，约反应4～6 h之后，不再有乙二醇蒸出，即告反应结束。

4.2 结构特征

英文名：polyethylene terephthalate
化学名：聚对苯二甲酸乙二醇酯
别名：涤纶树脂，线型聚酯
缩写代号：PET，PETP

化学结构：



聚对苯二甲酸乙二醇酯的结构单元由三部分组成，即：① 为柔性基团（—CH_2—CH_2—）、② 刚性基团（—⬡—）和③酯基（—C_0O—R）。由于酯基和苯环间形成了共轭体系，成为一个整体，增加了分子链的刚性。当大分子链绕着这个刚性基团转动时，因空间位阻较大，分子只能依靠链节运动，从而使得柔性烷基的作用难以发挥。所以聚对苯二甲酸乙二醇酯材料刚性较大，韧性较差，具有较高的玻璃化温度和熔点。

4.2.1 分子结构

1）聚对苯二甲酸乙二醇酯是具有高度对称性芳环结构的线型大分子，大分子链上的官能团规整排列，没有支链，易于取向和结晶，具有较高的强度以及良好的成纤和成膜性。

2）聚对苯二甲酸乙二醇酯分子链上带有极性酯基，赋予较强的分子间作用力、较高的强度、一定的吸水性及水解性。一般聚对苯二甲酸乙二醇酯相对分子质量控制在2万～5万；分子量分布较窄。

4.2.2 聚集态结构

（1）结晶结构

对苯二甲酸乙二醇酯规整排列性很高，分子间作用力较强，能够结晶。聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶过程及晶体结构有如下特点。

1）聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶速度较慢，等温结晶温度在80℃以上。若将非晶态聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂在无外力作用下加热至高于玻璃化温度（100℃），或熔体在210～230℃缓慢冷却，则形成球晶，在190℃时结晶速度最快。一般聚对苯二甲酸乙二醇酯熔体冷却结晶的结晶度为40%～60%，晶区密度为1.455 g/cm³。相对密度为1.38～1.41 g/cm³。

2）聚对苯二甲酸乙二醇酯晶胞属三斜晶系，晶体中分子链呈反式构象。仅当温度大于80℃时，分子链才可能由顺式构象（非晶态构象）转变为反式构象排入晶格中形成晶体。

3）聚对苯二甲酸乙二醇酯分子间无氢键作用，非晶态中相邻分子的原子间距较大；而且晶态结构中，一个分子链中凸出的部分恰好嵌入另一个分子的凹陷部分中，故晶体中大分子排列极为紧密。

（2）取向结构

聚苯二甲酸乙二醇酯分子链上的官能团排列较整齐，在外力作用下易取向。聚对苯二甲酸乙二醇酯的取向既包括非晶区中整个大分子链和链段的取向，又包括晶区中晶胞或晶片取向。由于晶体中聚对苯二甲酸乙二醇酯为平面型反式构象结构，外力作用时，大分子链沿着外力方向取向，因此在薄膜型流体场中，聚对苯二甲酸呈平面层状聚集态，其苯环位于膜面内。这样在应力作用下形成的小晶粒就像一层层平面，镶嵌在取向的微纤中间。它们在纵向拉伸过程中形成，而在横向拉伸过程中转向，在热定型时完善和成长，最后在两个方向上形成不同取向的棒状结晶。

取向聚对苯二甲酸乙二醇酯非晶区中分子链并非完全无规缠绕在一起，而是存在不同程度的近程取向和远程取向，在一定的条件下，非晶区能长期稳定地存在。取向聚对苯二甲酸乙二醇酯的力学性能、热性能、光性能等均产生明显的各向异性，即沿着取向方向和非取向方向的性能差异很大。熔体经骤冷和双轴拉伸，可得到韧性及强度很高的非晶取向的透明材料。

4.3 性能特点

聚对苯二甲酸乙二醇酯为乳白色的无味、无嗅、无毒的固体颗粒，密度1.37～1.38 g/cm³，熔点255～265℃，在280℃以上开始分解。120℃高温下可长期使用，可燃烧。耐药品性良好，不溶于一般的有机物，能溶于热间甲酚、热邻氯化苯酚、热硝基苯、DMT和40℃的苯酚-四氯乙烷溶液中，不耐酸，具有良好的力学性能、电性能、抗蠕变性能、刚性、硬度、耐磨损、耐摩擦性，吸水性低，尺寸稳定性高等特点。

4.3.1 力学性能（表2.3-102）

表2.3-102 为聚对苯二甲酸乙二醇酯的力学性能

性能	无填料	无定形	30%玻璃纤维增强
密度/g·cm⁻³	1.38～1.41	1.30～1.33	1.50～1.60
拉伸强度/MPa	75	50	140
伸长率/%	50	200	3
缺口冲击韧度/kJ·m⁻²	4	9	5

PET的韧性在热塑性塑料中最大，其薄膜的抗拉强度可与铝膜媲美，为聚乙烯薄膜的9倍、聚碳酸酯的3倍。PET薄膜的吸湿性很低，在25℃水中浸渍一周，其吸水率仅0.5%，并能保持良好的尺寸稳定性。撕裂强度虽比聚乙烯薄膜低，但比玻璃纸和醋酸纤维薄膜高，它的抗冲强度为其他薄膜的3～5倍，抗蠕变形性也十分良好。

4.3.2 热性能

聚对苯二甲酸乙二醇酯的热性能（表2.3-103）及各相转变温度随着体系的结晶形态、结晶度、测试方法及条件而变。

表2.3-103 聚对苯二甲酸已二醇酯的热性能

热性能	无定性	结晶PET	取向且结晶PET
玻璃化温度/℃	67	81	125
软化温度/℃	230	240	240
熔点/℃	—	256～265	271
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	10	—	—
负荷变形温度(1.85 MPa)/℃	70	85	—

PET在较宽的温度范围内能保持优良的物理力学性能。未增强的PET的热变形温度为85℃；玻璃纤维增强后，即可升至238℃，长期使用温度可达120℃；能在150℃使用一段时间。PET耐低温性能也相当良好，在-40℃仍有一定的韧性，在高、低温交替作用下，其机械性能变化很小。但是PET热性能力学性能则随着玻璃纤维含量而变化，一般来说，抗冲强度和热变形温度随玻璃纤维含量增加而增加，而断裂伸长率则随玻璃纤维含量增加而下降。

4.3.3 吸水性及渗透性

聚对苯二甲酸乙醇酯大分子链上含有酯基，虽具有一定的吸水性，但与其他酯类塑料相比，吸水性较低。聚对苯二甲酸乙二醇酯在温度25℃、相对湿度为65%的大气中放置一周，吸水率为0.4%；在25℃水中浸泡一周取出，吸水率0.8%。聚对苯二甲酸乙二醇酯常用作食品包装材料，各种气体对PET薄膜的渗透性能见表2.3-104。

表2.3-104 各种气体对PET薄膜的渗透性能

气体	水蒸气	氧气	氮气	二氧化碳
渗透量/g·(100 m²·24 h)⁻¹	110	0.70	0.15	0.32

4.3.4 电性能

PET具有优良的电绝缘性，其电性能在较宽的温度范围内变化较小（见表2.3-105），可作为高温、高强度绝缘材料及电子电器零件。PET介质损耗在10^3～10^6 Hz的频率范围内。介电常数一般随温度上升及频率下降增加，电击穿强度在25℃、60 Hz下为4.5 kV/mm，它的广泛的温度范围差范围内能保持优良的数值，它惟一的缺点是耐电晕性差。

表2.3-105 PET薄膜的电性能（薄膜厚度25.4 μm）

项目		数值
介电常数	23℃，60 Hz	3.30
	23℃，10^3 Hz	3.25
	33℃，10^6 Hz	3.00
介质损耗因素	23℃，60 Hz	0.002 5
	23℃，10^3 Hz	0.005 0
	23℃，10^6 Hz	0.016 0
	150℃，60 Hz	0.004 0
体积电阻率/Ω·cm	23℃	1 018
	150℃	1 014

4.3.5 化学性能

PET对酸很稳定，尤其是有机酸。在较高温度下也能耐高浓度的氢氟酸、磷酸、乙酸、乙二酸，但盐酸、硫酸、硝酸能使它受到不同程度的破坏（如抗拉强度下降），强碱在高温下能使PET表面水解，弱碱对它的影响较大，其中氨水使PET酯链发生酰胺化而断裂。

对一般非极性有机溶剂比较稳定；对极性有机溶剂在室温下也有相当的抵抗力，如醋酸乙酯、丁酮、二甲苯、石脑油、乙二醇甲醚、甲醚等。在加热下可溶于苯酚、三甲酚、邻氯苯酚、苯甲醇、硝基苯和苯酚－四氯化碳等混合溶剂中。

聚对苯二甲酸乙二醇酯的综合性能见表2.3-106。

表2.3-106 聚对苯二甲酸乙二醇酯的综合性能

项目		数值
密度/g·cm^{-3}		1.34～1.38
吸水性/%	（23℃，23%相对温度）	0.26
	（23℃浸在水中）	0.60
成形收缩率/%		1.8
拉伸强度（屈服）/MPa		80
伸长率（断裂）/%		200
拉伸弹性模数/GPa		2.9
挠曲强度（屈服）/MPa		117
冲击韧度（缺口）/kJ·m^{-2}		4
热变形温度/℃	（0.46 MPa压力下）	115
	（1.86 MPa压力下）	85
线胀系数/10^{-5}K^{-1}		6
介电系数（10^6 Hz）		3.37
介质损耗因素（10^6 Hz）		0.028 0
表面电阻		超过1 015 Ω
体积电阻		超过1 014 Ω·cm

4.4 成形加工

4.4.1 双轴拉伸成形

PET薄膜目前主要采用双轴拉伸方法成形。PET薄膜双轴拉伸成形设备主要由挤出机、拉伸辊筒、牵引机和卷取装置等组成。PET颗粒经干燥后在挤出机中加热熔融，挤出成形PET薄片，然后在高于玻璃化温度的条件下，先进行纵向拉伸，再将部分结晶的薄膜送入横向拉伸区进行横向拉伸。为了减少薄膜中分子松弛所产生的热收缩，必须对薄膜进行热定型，热定型温度一般控制在150～230℃范围内。薄膜经过热定型后密度可提高至1 .39 g/cm³。为进一步降低热收缩率，薄膜经热定型后，还需在稍低于热定型温度及拉伸外力很小的情况下进行热松弛处理，最后经冷却收卷得到成品。图2.3-16为PET薄膜双轴拉伸生产工艺的示意图。

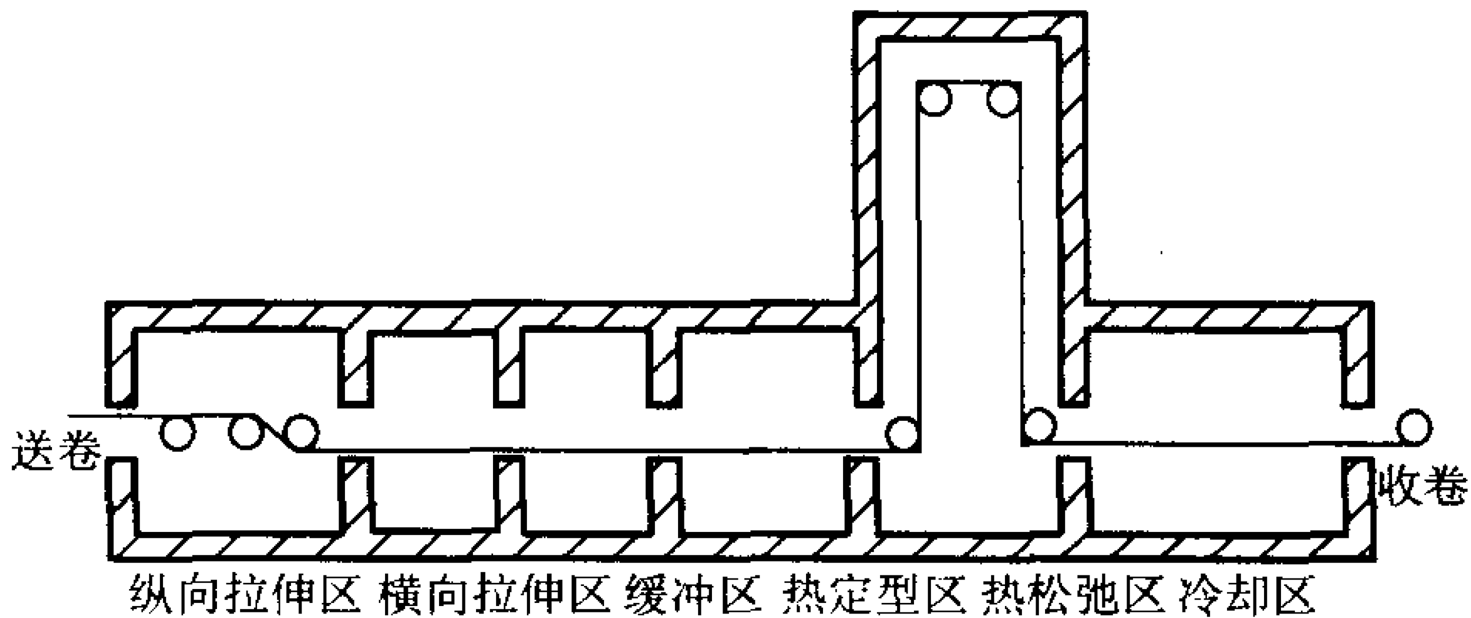


图2.3-16 PET薄膜双轴拉伸成形生产示意图

PET薄膜的拉伸强度主要取决于分子的定向度，而定向度则取决于成形时的拉伸温度、拉伸比、拉伸速率和冷却速率等。在一定的范围内，降低拉伸温度、增加拉伸比、提高拉伸速率及冷却速率，都能增加薄膜的定向度。如果采用低温快速拉伸工艺，薄膜的性能可得到进一步的提高。目前，拉伸温度一般为85～900℃，拉伸速率（每分钟的拉伸倍数）应大于400%，通常控制在1 000%～1 500%范围内。拉伸倍数纵向和横向应尽可能一致，一般为2.5～3.0倍左右。冷却速率为70℃/min。

4.4.2 吹塑成形

吹塑成形法主要用于聚酯瓶生产，按生产工艺分为一步法和两步法。大多数聚酯瓶采用两步法，即先制成形坯，然后进行双轴定向拉伸。

1）两步法 两步法又称冷型坯法，它是先用注射成形机将PET制成形坯，然后在吹塑成形机上双轴拉伸吹塑制成中空容器。一般选用分子量较低的PET。表2.3-107为两步法成形工艺条件。型坯在成形机上进行双轴拉伸吹塑前需重新加热，加热温度一般控制在100℃左右。吹塑一般分两次进行，第一次吹塑压力为0.75 MPa，第二次为2 MPa。以1 L聚酯瓶为例，容器质量为45 g，型坯加热时间为85 s左右，平均拉伸倍率约为12（面积拉伸倍率）。表2.3-108表明了两步法成行的聚酯瓶性能。

表2.3-107 两步法成形工艺条件

项目		数值
料筒温度/℃		
	前部	277
	后部	282
口模温度/℃		282
模具温度/℃		284
注射压力/MPa		65
螺杆转速/r·min^{-1}		15～189

表2.3-108 两步法成形的聚酯瓶性能

项目		数值
结晶度/%		
	嘴部肩部	9
	中央部	22
	底部	28
拉伸强度/MPa		2.5
	纵向	
	圆周方向	1 140
断裂伸长率/%		2 160
	纵向	9
	圆周方向	37
体积收缩率/%		3

2）一步法 又称热型坯法，从 PET 原料到最后制成聚酯瓶的整个工序都在同一设备上完成，一模成形瓶子数量最多可达 20 个，最大容量为 20 L。一般选用中、高分子量的 PET。

一步法把加工型坯工艺和拉伸吹塑成形工艺结合，耗能小，产品质量好，但产率低。两步法虽然能耗较大，但是生产效率高。

4.4.3 注射成形

注射成形法主要用于增强 PET 成形。通常采用螺杆式注射机。螺杆一般需进行硬化处理，以免在长期使用后发生磨耗。注射机喷嘴孔的长度应尽可能短，其直径应控制在 3 mm左右。增强 PET 的熔点高达 260℃，为防止喷嘴堵塞，应安装功率较大的加热器。另外，喷嘴孔的尖端最好加工成图 2.3-17 所示的倒锥式，使流道和喷嘴内的熔融物料能够方便地切断。

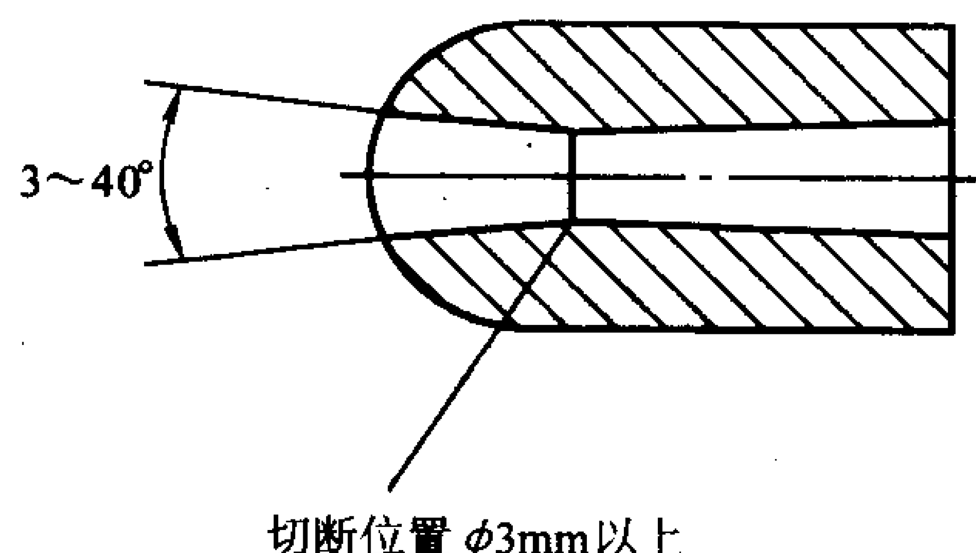


图 2.3-17 增强 PET 注射成形喷嘴

增强 PET 在注射成形时，如果含水量超过 0.03%，加热熔融时将发生分解，引起制品性能下降。因此增强 PET 物料在成形前必须进行干燥。图 2.3-18 为增强 PET 在不同干燥温度下干燥时间与含水率的关系。通常在经过 5 h（130℃）或 4 h（150℃）的干燥后，含水量即可下降到 0.03%以下。

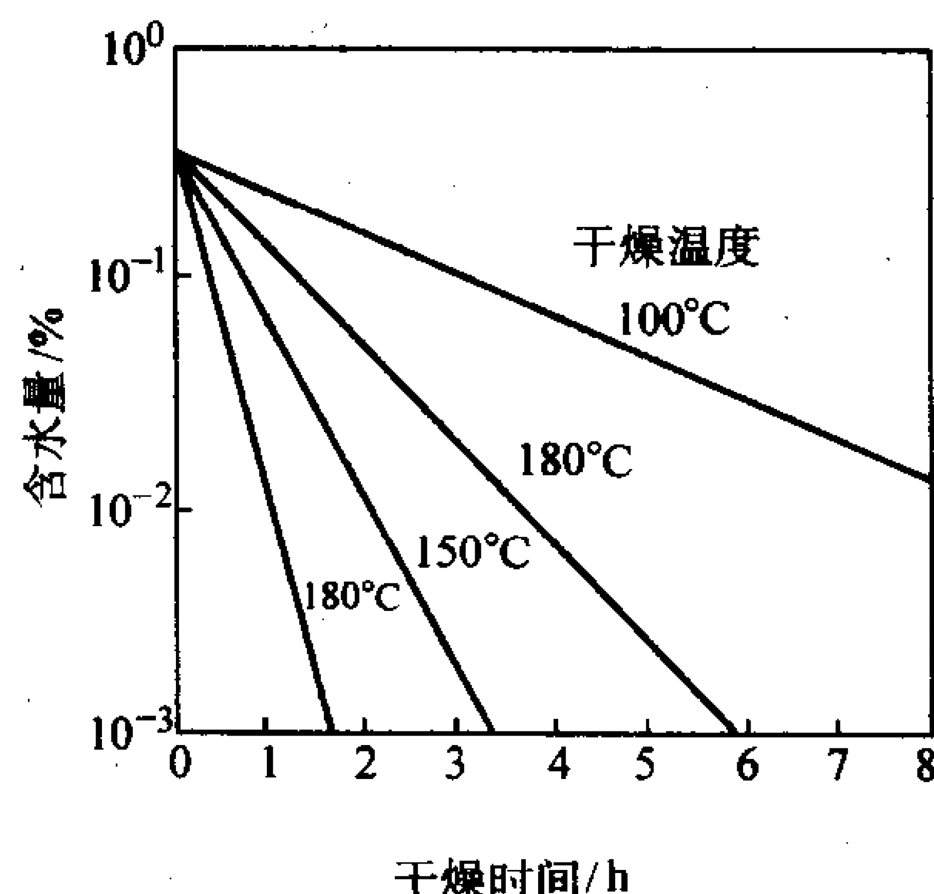


图 2.3-18 干燥时间与含水率关系

表 2.3-109 为增强 PET 出注射成形条件。增强 PET 在注射成形时，料筒温度应严格控制在 300℃以下，当温度高于 304℃时，将会引起树脂热分解。此外，为了避免树脂热分解，停留时间应尽可能短一些。

表 2.3-109 增强 PET 的注射成形条件

项 目		数 值
料筒温度/℃		
	前部	265～293
	中部	265～300
	后部	265～300
喷嘴温度/℃		260～300
模具温度/℃		85～120
注射压力/MPa		56～80

由于增强 PET 在其熔点以上的温度下具有良好的流动性，因而可在较低的注射压力下成形，一般为其他增强塑料注射压力的 1/2～2/3。

模具温度控制是保证增强 PET 制品质量的重要因素。表面光泽要求高的外装零件，成形时模具温度为 100～120℃；而当模具温度在 50～65℃时，可制得翘曲变形极小的制品，但因结晶速度太慢，应加入适当的结晶促进剂。

4.5 树脂改性

4.5.1 PET 增韧改性

制备增韧级 PET，大多数采用共混聚合物方法，也可加入特殊的添加剂。用于改善 PET 韧性的聚合物有：各种弹性体和改性弹性体，接枝改性饱和聚烯烃［如马来酸酐（MAH）、丙烯酸乙酯（EA）或甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）接枝聚烯烃、乙丙橡胶（EPR））及苯乙烯－丁二烯（SB）各种嵌段共聚物］，不饱和共聚物［如（甲基）丙烯酸酯共聚物和乙烯（Et）－（甲基）丙烯酸酯（MMA）共聚物］。也可采用上述聚合物与 PET 进行三元或多元共混。

1）玻璃纤维增韧 PET 美国杜邦公司利用采用类似超韧性尼龙和超韧聚甲醛技术，成功地开发了超韧的玻璃纤维 PET 塑料－Rynite SST。该塑料的伸长率 6.6%，是目前已工业化增强工程塑料中最高的（一般增强热塑性塑料的伸长率仅约 3%）。用 30%玻璃纤维增强的超韧性 PET（牌号：Rynite SST－35）不仅耐热性高，尺寸稳定性好，成形加工性优良，成形周期短，而且具有 PET 其他优点。主要的性能数据列入表 2.3-110。

表 2.3-110 玻纤增强增韧 PET 的主要性能指标

性能		单位	Rynite SST-35	增韧增强 PET
拉伸强度	23℃	MPa	103	132
	150℃		6.6	
断裂伸长率		%	145	2.6
弯曲强度		MPa	6 900	201
弯曲弹性模量	23℃	MPa	1 900	8 800
	150℃			
悬臂梁冲击强度		$J\cdot m^{-1}$		
缺口	23℃		235	107
	-40℃		160	
无缺口	23℃		1 335	
	-40℃		1 495	
密度		$g\cdot cm^{-3}$	1.51	1.53
热变形温度（1.86 MPa）		℃	220	210

2）PET与EDPM橡胶或EPR（乙丙橡胶）共混 据专利介绍，用60%～80%PET、20%～40%EPDM橡胶或EPR（乙丙橡胶）、0.01%～0.5%烷基（含有8～30个碳原子）或烯基（含有8～30个碳原子）琥珀酸酐（或具有同样结构的二聚体、低聚物或聚合物），可制得高性能PET共混物，其性能见表 2.3-111。

表 2.3-111 PET与EDPM橡胶共混物的性能指标

性能	数值	性能	数值
Izod缺口冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	736.1	断裂伸长率/%	200
Izod无缺口冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	853.4	弯曲强度/MPa	28.9
屈服应力/MPa	20.7	弯曲模量/MPa	1 034.2
屈服伸长率/%	5	肖氏硬度/D	66
断裂应力/MPa	17.2	热变形温度/℃	83

3）PET 树脂与丙烯酸类树脂共混改性 PET 与丙烯酸类树脂改性可以在其他性能基本不变的情况下改善制品抗冲强度。杜邦公司生产的 Bexloy 系列为 PET 与聚丙烯酸酯共混物，其中 K－503 是增强级。Bexloy共混物可做 3－D 印刷电

路板。该公司还研究多组分共混体系。

4.5.2 PET合金

1）PET/PC 聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚碳酸酯合金中均加入了适当的增容剂，如马来酸酐接枝改性聚乙烯（MAH－g－PE），使合金具有更良好的抗冲强度。PET－PC共混物与合金的区别见表2.3-112。

表2.3-112 PET-PC共混物及合金性能指标

PET用量/份	PC用量/份	PE-MAH/份	缺口冲击韧度/J·m⁻²	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa
100	—	—	22	56	112
80	20	—	23	54	110
60	40	—	27	55	111
100	—	5	46	50	97
80	20	2.5	49	51	100
80	20	5	60	52	98
80	20	10	83	49	81
60	40	5	122	43	88

2）PET/PBT 聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）的化学结构相似，具有良好的相容性。PET与PBT合金中可不用增容剂，直接通过熔融混合形成塑料合金。将PET与PBT共混，加入0.5%滑石粉作为成核剂，可获得成形收缩率低、耐热、冲击性能优良的合金，其合金性能见表2.3-113。

表2.3-113 PET/PBT合金性能指标

PET用量/份	PBT用量/份	滑石粉用量/份	冲击韧度/kJ·m⁻²		收缩率/%
			成形后	热处理后	
100	0	0.5	48	28	1.2
100	5	0.5	63	40	1.4
100	10	0.5	66	45	1.5
100	15	0.5	70	40	1.2
100	20	0.5	70	43	1.0
100	30	0.5	68	42	1.2
100	5	—	66	40	2.4
100	10	—	72	52	3.2
100	15	—	81	66	3.6
100	20	—	80	63	4.2
100	30	—	82	62	5.0

3）PET/聚酯聚醚嵌段共聚物 用聚对苯二甲酸丁二醇酯－聚环氧乙烷弹性体增强韧性PET，可使抗冲强度提高近1倍；加入3%亚磷酸苯酯后，抗冲强度可提高5倍以上。若在PET和10%聚烯烃共混物中加入3%的聚酯聚醚嵌段共聚物可显著改善抗冲强度及加工性能。另外，将丁二烯橡胶改性的（苯乙烯/马来酸酐）共聚物与PET共混，再加入10%的聚酯聚醚嵌段共聚物，也可提高合金的抗冲强度。

4）PET/PA 先将聚丙烯、马来酸酐在少量过氧化物作用下进行熔融接枝反应，得到接枝改性聚丙烯（MAH-g-PP），再将尼龙6与接枝改性聚丙烯进行混炼，得到PP-MAH-PA6共聚体，此共聚体与玻璃增强纤维增强PET共混所得的注塑制品具有良好的抗冲强度及尺寸稳定性。也可将PET与PC和ABS进行三元共混，以滑石粉作为成核剂，加入0.5%的界面改性剂（苯乙烯/甲苯丙烯酸酯缩水甘油脂、改性（乙/丙）共聚物、（乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油脂）共聚物共混，并加入乙烯/丙烯酸共聚物钠盐成核剂，可改善PET抗冲强度，提高负荷变形温度。

4.5.3 PET改性品级

1）低翘曲PET 玻璃纤维增强PET在成形时，由于玻璃纤维在模具内取向，造成制品在流动方向和垂直方向上成形收缩率差异，从而使制品产生翘曲。如图2.3-19所示，随着玻璃纤维含量的增加，翘曲量相应变大。近年来，采用添加云母等片状物质，得到了低翘曲的PET新品级。与低翘曲品级CF-3040的性能对比情况。从表2.3-114中可知，低翘曲PET的力学性能虽然比通用品级要差一些。但其翘曲量却远远小于通用品级。

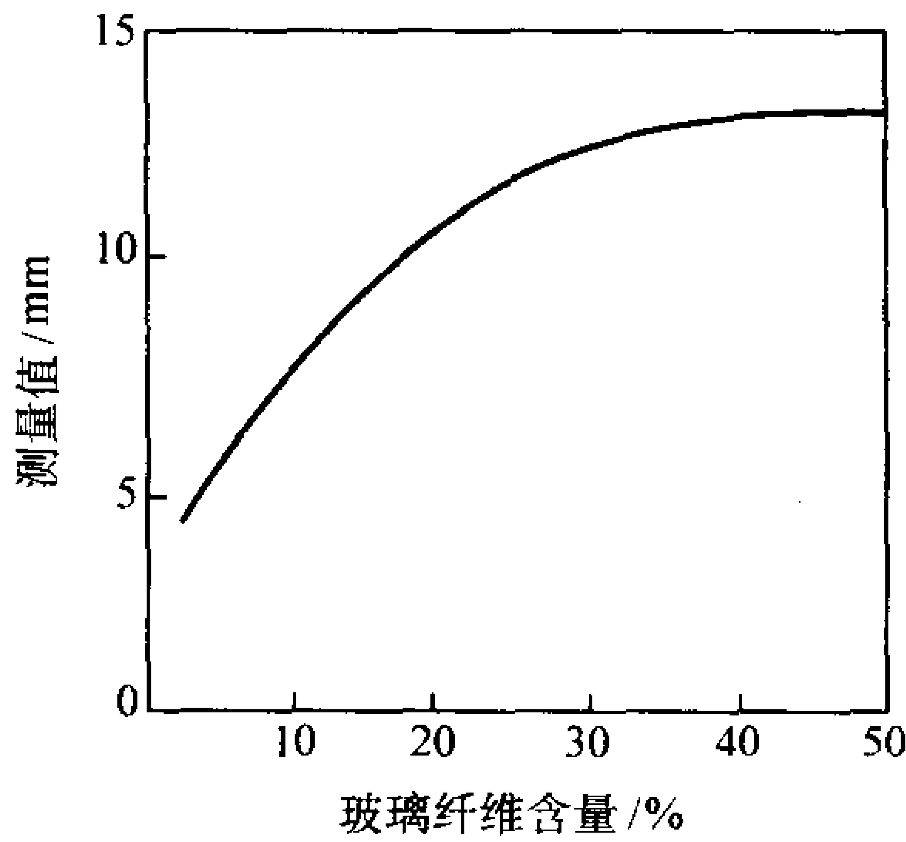


图2.3-19 玻纤含量对PET圆板翘曲量的影响

表2.3-114 低翘曲与通用品级PET性能的比较

项目	通用品级C－3030	低翘曲品级CF－3040
密度/g·cm⁻³	1.60	1.65
拉伸强度/MPa	135	70
弯曲强度/MPa	205	130
弯曲模量/GPa	1	0.6
抗冲击强度/J·m⁻²	70	640
翘曲量/mm	13	2

2）高抗冲PET 由PET与PBT或PC等共混后得到的高分子合金，可大大提高PET的抗冲强度。例如美国通用电器公司生产的Valox800，就是玻璃纤维增强PET/PBT合金。它不仅具有PET良好的表面光泽和PBT优良的成形性，而且能在221℃的高温下使用，无缺口冲力强度高达64.8 kJ/m²。

3）阻燃PET、耐水解和耐冷热循环PET 近年来无卤阻燃PET工程塑料的研究逐渐成为PET工程塑料研究的一个重要方向。已开发成功的阻燃PET工程塑料品种很多，各生产厂家都有阻燃级产品。与PBT相同，耐水解和耐冷循环品级PET也是近年侧重发展的两个品种。

4）电气与导电性的改进 在电子、电气应用领域，PET材料开发的另一个重点是耐电弧（达180 s）和抗静电品级。表2.3-115列出帝人公司生产的耐电弧品级ANN3050电性能和主要力学性能。

表2.3-115 耐电弧级PET的性能

性能	单位	ANN3050
拉伸强度	MPa	85～100
弯曲强度	MPa	130～145
弯曲弹性模量	MPa	1 100～12 500
抗冲击强度	J·m⁻¹	45～55
介电强度	kV·mm⁻¹	33
介电常数（60 Hz）		4.1

4.6 应用领域

PET具有优良的耐热性、刚性和强度，还兼具良好的电性能和尺寸稳定性，加之价格较低廉，近年来其性能又得到很大改善，因此其应用领域迅速扩大。目前，PET主要以薄膜、聚酯瓶和增强PET制品三种产品形式得到广泛的应用。其中薄膜主要用于电子电器行业；聚酯瓶主要作为各种包装

容器；增强FET制品作为各种电器、机械设备的零部件广泛用于电子电器、汽车及机械等各个部门。在电子电器行业，因PET薄膜透明度高、强度高和挠曲寿命长，它与聚乙烯或聚乙烯-聚偏氯乙烯复合制成的热焊封层压纸或涂覆物，同时兼具优良的气密性和防湿性，可用来包装电气零件，也可代替醋酸纤维素，作影片、照片和X光片基材。另外，PET薄膜还适宜制造真空镀箔薄膜，表2.3-116列举了PET与其他一些薄膜性能对比。增强PET在电子电器上广泛用于连接器、线圈绕线管、集成电路外壳、电容器外壳、变压器外壳、电视机回扫变压器配件、调谐器、开关、计时器外壳、自动熔断器、电动机托架、继电器、变压器绕线管、收音机调谐器等。也用于制造电热器具，如电熨斗和烤炉配件。在汽车结构零件及电器配件中，增强PET制品可用来制作配电盘罩、发火线圈、各类阀门、排气零件、分电器盖、计量仪器罩壳、雾灯支架和小型电动机罩壳等。自20世纪70年代起，PET聚酯瓶就开始进入包装容器应用领域，并以惊人的速度发展。聚酯瓶主要用于盛装食品饮料（如各种酒类、油类及二氧化碳饮料等）、化妆品（如洗发膏、香脂等）、药剂、农药、洗涤剂和灭火剂等。增强PET也被广泛用来制造齿轮、凸轮、叶片、泵壳体、皮带轮、电动机框架和钟表零件等。

表2.3-116 PET与其他薄膜性能的对比

项　　目	PET	聚丙烯	尼龙6	聚碳酸酯
抗张强度/MPa	320	190	220	1 100
伸长率/%	120	110	100	140
熔点/℃/	360	170	223	240
脆化温度/℃	-70	-40	-60	-100
长期使用温度/℃	-70~150	-40~120	-60~130	-100~130
击穿电压/$kV \cdot mm^{-1}$	6.5	6.0	3.0	5.0
体积电阻/$\Omega \cdot cm$	1 017	1 016	1 015	1 017
介电常数	3.2	2.1	3.8	3.0
介电损耗	0.005	0.003	0.02	0.002

4.7 生产牌号

国内外生产PET的牌号、性能与用途见表2.3-117~表2.3-119。

表2.3-117 上海涤纶厂生产的PET型号、性能及用途

型　　号	类　　型	性能及用途
ET-1	非增强	挤塑成形，未增强，特性黏度0.65，良好的抗拉强度薄膜级，用于电影胶片，磁带基材和真空镀铝基材等
PET-2	非增强	挤塑成形，未增强，特性黏度0.62良好的抗拉强度薄膜级，用于电影胶片，磁带基材和真空镀铝基材等
FR-PET-1	含10%玻璃纤维	注射成形，增强级，良好的物理机械强度，用于电气电子和汽车等工业结构件，绝缘材料，化工设备材料及工程制品
FR-PET-2	含20%玻璃纤维	注射成形，增强，良好的物理机械强度，用语电气电子和汽车等工的结构，如插接件、线圈骨架、齿轮、轴承等，在电讯工业方面用
C-3030	高强度	高强度绝缘材料，同时也用于耐腐蚀、高速、润滑性的化工设备
CNN-3030		材料，特别适用于电子仪器耐焊接部件
W-3030	高强度	挤塑成形，纤维级
B-3030	标准型	挤塑成形，纤维级
C-3030	标准型	挤塑成形，纤维级
BNN-3030	光洁型	挤塑成形，纤维级
WNN-3030	阻燃型	挤塑成形，纤维级
切片级	阻燃级	挤塑成形，纤维级
吹瓶级	切片级	挤塑成形，纤维级
	吹瓶级	挤出成形，非纤维用，用于电影片基、录音录象磁带玻膜等制品
PET-S-63SD	半消光	挤出成形，非纤维用，质轻。透明、高光泽，气密性良好，卫生级
PET-S-65-SD	半消光	挤出成形，纤维级，特性黏度0.63半消光，用于熔融纺丝、合成纤维
PET-S-67-SD	半消光	挤出成形，纤维级，特性黏度0.65半消光，用于熔融纺丝、合成纤维
		挤出成形，纤维级，特性黏度0.67半消光，用于熔融纺丝、合成纤维

表2.3-118 上海涤纶厂PET型号技术指标

指标名称	单位	FR-PET-1	FR-PET-2	指标名称	单位	FR-PET-1	FR-PET-2
外观		无机械杂质颗粒料	无机械杂质颗粒料	布氏硬度		18	15
拉伸断裂强度	MPa	80~120	60~80	马丁耐热	℃	160~190	140~160
相对伸长率		5	4	热变形温度	℃	220	200
静弯曲强度	MPa	150~200	100~150	介电强度	$kV \cdot mm^{-1}$	20	20
压缩强度	MPa	110~140	90~130	体积电阻率	$\Omega \cdot cm$	1 016	1 016
冲击韧度　（缺口）	$kJ \cdot m^{-2}$	3~9	3~7	介质损耗因数		3.2	3.2
（无缺口）		33~58	23~38	（10^6 Hz）			

表 2.3-119 美国杜邦公司生产的 PET 的型号、性能及用途

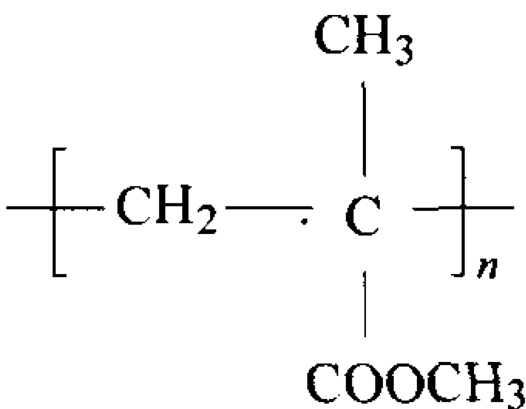
型号	玻璃纤维含量/%	性能及用途
451 - HP	15	注射成形，增强级，良好的机械强度，用于一般工业部件及工程制品
430	30	注射成形、增强级，良好的机械强度，低翘曲，高韧性，用于一般工业部件、配件及日用制品
530	30	注射成形，增强级，良好的机械强度，低翘曲，高韧性，电器绝缘性优秀，用于电子电器、电讯部件及制品
FR - 530	30	注射成形，增强级，阻燃级 UL94 - 0，良好的机械强度，和优异的电器绝缘性能，由于电子电器、电讯部件、零件及阻燃、绝缘制品
FR - 543	43	注射成形，增强级，阻燃级 UL94 - 0，良好的机械强度，和优异的电器绝缘性能，由于电子电器、电讯部件、零件及阻燃、绝缘制品
545	45	注射成形，增强级，良好的机械强度，耐热、耐水、耐磨耗，用于一般高强度工业配件及精密制品
555	55	注射成形，增强级，良好的机械强度，低翘曲，尺寸稳定，用于精密工业配件及高强度制品
935	35（其中云母 20%）	注射成形，增强级，良好的机械强度，低翘曲，用于精密工业部件及高强度制品
940	40（云母 20）	注射成形、增强级，良好的机械强度、低翘曲，用于精密工业部件及高强度制品
940FB	43（或云母）	低翘曲发泡成形或注射成形，良好的刚性，用于低发泡工程制品
FR - 943	45（或云母）35	注射成形，增强级，良好的机械强度，低翘曲，用于精密工业部件及高强度制品
FR - 945	—	注射成形，增强级，良好的机械强度，低翘曲，用于精密工业部件及高强度制品
SST - 435	—	注射成形，增强级，良好的机械强度，低翘曲，用于一般工业部件及高强度制品
PT - 2251	—	注射或中空吹塑成形，良好的机械强度，用于工业部件、包装容器、瓶类
PT - 2268	—	注射或中空吹塑成形，良好的机械强度，用于工业部件、包装容器、瓶类
PT - 5271	—	注射或中空吹塑成形，良好的机械强度，用于工业部件、包装容器、瓶类
PT - 5270	40	注射或中空吹塑成形，良好的机械强度，用于工业部件、包装容器、瓶类
PT - 4368	35（或云母）	挤塑成形，良好的抗拉强度，用于包装容器和薄膜制品
PT - 5271	55	挤塑成形，良好的抗拉强度，用于包装容器和薄膜制品
RE - 4005		注射成形，增强级，良好的机械强度，用途一般工业部件及耐冲击制品
RE - 5060	50	注射成形，增强级，良好的机械强度，用途一般工业部件及耐冲击制品
RE - 5069		注射成形，增强级，良好的机械强度，用途一般工业部件及耐冲击制品
RE - 5073	50	泡沫级，改性增强，用于增强发泡成形工程制品
RE - 5075	—	注射成形，增强级，良好的机械强度，用于电子电器、机械、汽车等工业部件级工程制品
RE - 9005	43	注射成形，增强级，阻燃级 UL94 - 0，良好的机械强度，高强度，低翘曲，用于电子电器、机械、汽车等工业部件及阻燃制品
SST - 35		注射或挤塑成形，良好的冲击性能，刚性，阻燃级
FR - 540		注射或挤塑成形，温度指数 155℃，热变形温度 224℃，高强度，低翘曲，阻燃级 UL94 - 0，用于电子电器等工业部件

5 聚甲基丙烯酸甲酯

5.1 结构与性能

5.1.1 分子结构及性能

聚甲基丙烯酸甲酯俗称有机玻璃，英文名 polymethyl methacrylate，PMMA，结构式为



n = 10 000 ~ 12 000。

根据聚合机理不同，聚甲基丙烯酸甲酯分子结构主要有三种不同的构型，即无规立构型、全同立构型、间同立构型，一般为无规立构型，但存在着相互隔离的短程有序排列（立构规整）。

5.1.2 聚集态结构及特点

聚甲基丙烯酸甲酯分子链中由于含有体积较大的 $-COOCH_3$ 侧基官能团，分子链难于规整排列成结晶结构，一般为无定形态，但拉伸定向产品有部分结晶构型。

5.1.3 性能特点

1）物理性能 PMMA 具有优异的光学性能，透光率高达 92%，比无机玻璃还高 10%；无色、几乎不吸收可见光，能透过 270 nm 的紫外光，着色性好，且在热作用下几乎不变色、退色，折射率为 1.49，表面反射率不大于 4%，表面

光泽度高；PMMA相对密度小，为1.17~1.20，仅为无机玻璃的一半。

2）力学性能 PMMA常温下有较高的机械强度，且受温度影响小，但当接近软化点和玻璃化转变温度时强度急剧下降；PMMA表面硬度和耐刻划性差，抗冲击韧度也较低，常需采用橡胶改性；吸水性高，尺寸收缩量大。

3）热性能 PMMA热膨胀系数大，由于温度引起的尺寸变化大。

4）电性能 PMMA在很高的频率范围内，其功率因素随频率的升高而降低，适于作长期室外电器用具；具有良好的耐电弧性和抗漏电性，表面电阻大，电绝缘性高。

5）耐化学药品性 PMMA耐强酸、强碱、无机盐、油脂类、脂肪族碳氢化合物等。

6）耐老化性 PMMA具有优良的耐候性，在室外长期暴露，其透明性和光泽度变化很小。

5.2 分类及特性

5.2.1 分类方法

聚甲基丙烯酸甲酯根据其合成方法可分为本体浇铸法、悬浮聚合法、溶液聚合法和乳液聚合法四种，其中工业上最重要的是本体浇铸法和悬浮聚合法，用作塑料材料的主要也是通过这两种方法制备的。

1）本体聚合法 本体聚合法是在MMA单体中加入增塑剂、脱模剂、色料和少量引发剂等助剂，搅拌升温至适当温度进行预聚合，待物料黏度达2 Pa·s左右，经冷却、过滤、计量后，再将此浆液灌模、排气、封合，并在烘房或水箱中分段控温聚合，脱模后在高于玻璃化温度的条件下热处理，即得所需的PMMA浇铸型材。

2）悬浮聚合法 悬浮聚合法是以水为介质，在机械搅拌下，借助聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸钠等分散剂的作用，把MMA分散在水中呈小球状，加入硫酸镁等稳定剂（防止聚合时珠粒粘连），并使用油性引发剂（如BPO）进行分段加热聚合，再经过滤、洗涤、干燥，即得到模塑粉。

5.2.2 各种类型的特性及选用

本体聚合法通常用来制造PMMA的板、棒、管等浇铸制品，产品分子量高、力学及热性能高，但流动性差，不能通过挤出、注射等方式成形；悬浮聚合法得到的PMMA模塑粉分子量较低，可以通过挤出、注射等方法制造一些精密制品。

5.3 改性及应用

5.3.1 改性方法

（1）聚合工艺改性

聚合工艺改性的一种是指在PMMA浇铸过程中通过拉伸定向获得定向有机玻璃。其法是将PMMA浇铸型板材经加热至105~110℃时，在专门的拉伸设备上进行双向拉伸，达到50~70%的拉伸度后停止拉伸，冷却定型。

另一种聚合改性方法是采用丙烯酸甲酯的α位甲基取代物作为单体进行聚合，常用的α位取代基为卤素如Cl、F、Br或氰基（－－CN）聚合得到聚α－卤代丙烯酸甲酯及聚α－氰基丙烯酸甲酯。聚α－卤代丙烯酸甲酯可通过本体及溶液聚合方式制备，聚合产物透光率高，密度大（1.40~1.49 g/cm^3），表面硬度、耐划痕性、机械强度均高于PMMA，同时提高了耐热性及耐有机溶剂腐蚀性，缺点是耐候性差。聚α－氰基丙烯酸甲酯可采用自由基或阴离子引发本体或乳液聚合，产物耐热性比PMMA有显著提高，热变形温度157℃（PMMA为60~102℃），维卡软化点为168℃（PMMA为113℃），加工温度高，成形时易分解，故不宜按一般热塑性塑料的成形方法加工，常采用浇铸成形。

（2）共混改性

在聚甲基丙烯酸甲酯预聚体中加入鱼鳞粉或碱式碳酸铅，在搅拌均匀后灌入模具中振动聚合，得到珠光有机玻璃；也可以将PMMA聚合物与PC共混，因两组分树脂相互呈现层状获得珠光色泽。

珠光有机玻璃的一般性能同普通有机玻璃基本一致，但更具有鲜艳夺目的珠光色泽。

（3）共聚改性

1）甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯共聚物

流动性好、成膜性好，但机械强度和性能不如PMMA。

2）甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯共聚物

其软化温度为180℃，可在70~80℃长期使用，常温下有拉伸性、粘接性、柔性和弹性，可以注塑、流延成膜。

3）甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯共聚物

共聚物的耐水性、介电性和熔体流动性都好。

4）甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸共聚物

其热变形温度大于PMMA，可达120~140℃，其他力学性能均好。

5）甲基丙烯酸甲酯与二甲基丙烯酸－缩乙二醇酯交联或与二甲基丙烯酸二缩乙二醇酯共聚物 其浇铸板材的抗银纹性、拉伸强度高于PMMA，但其成形温度、拉伸定向温度也提高了，且吸水率增大。

6）甲基丙烯酸甲酯与α－甲基苯乙烯共聚物（MMA/α－MS）

共聚物折射率比PMMA更大，使用温度比耐热PMMA还高11~22℃，流动性较差，但还可以注塑、挤出和热成形。

7）甲基丙烯酸甲酯与丁二烯共聚物

共聚物呈半透明、低吸水性、表面硬度较高，抗冲击韧度比PMMA高5倍。

8）甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚物（MMA/S）

其热变形温度比耐热PMMA还高10~20℃，属耐热透明材料，着色力强，熔体流动性较好。

5.3.2 应用

定向有机玻璃广泛用于飞机、汽车、轮船的风挡、窗玻璃、复合安全玻璃以及其他防护、防爆、护屏、防弹等场合；聚α－卤代丙烯酸甲酯及聚α－氰基丙烯酸甲酯主要用于超音速飞机上的窗玻璃或一般有机玻璃耐热性及机械强度不能满足要求的场合。

珠光有机玻璃是一种高级装饰材料，可作机械、仪表、建筑、轻化等工业及文教宣传等方面的装饰材料，PMMA/PC共混珠光塑料因不含有毒性的镉类无机物，适于作食品和化妆品容器及汽车内部装饰、家用电器装饰等。

甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯共聚物主要用作电视机电子束管的“有机膜”；甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯共聚物用作电绝缘材料；本体聚合的甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯共聚物用于制造安全玻璃夹层，悬浮聚合的共聚物可作牙托粉（一种自凝材料）、假牙、假眼球，还可用作保护电机线圈绕组、变压器结构材料；甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸共聚物用作高速飞行透明材料和作耐热有机玻璃；甲基丙烯酸甲酯与二甲基丙烯酸－缩乙二醇酯交联或与二甲基丙烯酸二缩乙二醇酯共聚物也是主要用作高速飞行透明材料和作耐热有机玻璃；甲基丙烯酸甲酯与α－甲基苯乙烯共聚物（MMA/α－MS）用于有一定透明度、耐热和强度的零件，如透明管道、窥镜、油杯、光学镜片、设备标牌、汽车车灯、仪器零件等；甲基丙烯酸甲酯与丁二烯共聚物用于高抗冲有机玻璃制品，如汽艇外装马达盖、机器外壳、框架、容器等；甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚物（MMA/S）用作制笔、钟表、汽车、飞机、轮船的仪器仪表部件、医药、文教、日用品、光

学镜片、防毒面具、视镜、台灯、车灯、广告牌、风挡玻璃及装饰件等。

5.4 成形加工

5.4.1 各种加工方法的工艺条件

1）本体聚合的 PMMA 浆液，可以用浇铸法制成板材、棒材、管材等型材。

2）悬浮聚合得到粉、粒料，适用于一般的注塑、模塑、挤出、中空成形等塑料加工方法。PMMA 的熔体黏度比大多数热塑性塑料对温度更敏感，必须严格控制加工温度，同时，由于其在接近加工温度时易氧化，黏度较高，为改善其流动性，可进行改性处理。

PMMA 模塑料的加工工艺条件如表 2.3-120 所示。

表 2.3-120 PMMA 模塑料的加工工艺条件

级别	成形方法	成形温度/℃	成形压力/MPa
标准级	模压	150～225	70～140
	注塑	165～290	70～140
耐冲击级	模压	150～205	70～140
	注塑	205～290	70～140
耐热级	模压	175～240	70～210
	注塑	205～290	70～210
	挤出	190～240	70～210

3）PMMA 的型材可以进行机械加工，如锯、铣、钻和铰孔等；并可用溶剂型胶黏剂黏结，也可用丙烯酸酯类胶黏剂与织物增强丙烯酸酯类塑料、涤纶带粘接；PMMA 制成的透明制品可以采用镶嵌连接、边缘柔性连接和刚性连接方法装配在金属骨架上。

5.4.2 预处理及后处理工艺

PMMA 的吸湿率达 0.3%，在加工成形受热时会导致制品起泡，故在热加工前需注意干燥，尤其在使用回收料时更需注意。

由于聚甲基丙烯酸甲酯加工过程中易产生内应力，因此对成形后的制品应作适当处理消除内应力。消除内应力的有效方法是退火，退火时间和退火温度可根据制件厚度和结构确定。通常制件越厚，所需退火温度越高，退火时间越长。退火过程不应影响到制件结构。一般在 120℃退火处理 2 h 或 90℃处理 6 h 即可。

5.5 其他

5.5.1 包装

本体浇铸型有机玻璃表面用纸包覆，装在四周有衬垫物的板条或层板箱内。

5.5.2 运输

包装好的本体浇铸型有机玻璃在蓬车内运输，不得与有机溶剂接触。

5.5.3 储存

本体浇铸型有机玻璃储存在干燥、通风，没有有机溶剂的库内。

5.5.4 技术安全

本体浇铸型有机玻璃无毒，在锯切、钻孔或成形温度下可能会放出少量甲基丙烯酸甲酯气体，在加工间应装有换气装置。

5.6 具体品种

国内生产的 PMMA 的型号、性能及用途见表 2.3-121～表 2.3-123。

表 2.3-121 上海珊瑚化工厂 PMMA 性能及用途

型号	性能及用途
牙托粉、造牙粉	牙科材料、制假牙及基托，也可制工业模型
ACR－201	甲基丙烯酸甲酯－丙烯酸酯共聚物，对改善硬质 PVC 加工有明显效果，无毒
SH－1	力学性能好，用于医用骨科固定或填补料
SH－2	高透明、高光泽、易染色、可注塑、挤塑仪表零件、光导纤维、异型材

表 2.3-122 上海制笔化工厂 PMMA 性能及用途

型号	性能及用途
101	丙烯酸－甲基丙烯酸酯共聚物，适合配制黏合剂，主要用于印刷纸张贴膜、瓷器贴花、电视机高频头电器零件粘接等
372	甲基丙烯酸甲酯－苯乙烯共聚物，适合制笔、军工、仪表等，注射成形
373	甲基丙烯酸甲酯共聚模塑料，适合于制笔、汽车透明部件、各种仪表等，注射成形
613	甲基丙烯酸甲酯－丙烯酸甲酯共聚物，适合制笔、军工、仪表等
MAS－711	甲基丙烯酸甲酯－丙烯腈－苯乙烯共聚物，适合于制笔、牙刷、汽车透明部件、各种仪器仪表的壳体等
MAS－714	甲基丙烯酸甲酯－丁二烯－苯乙烯共聚物，适合通信设备、电器外壳、汽车零件、家具、文具、玩具，也可作为 PVC 改性剂

表 2.3-123 国产 PMMA 性能

项目		HG2－343－76 部标			佛山合成材料厂企标	湖州红蕾有机厂企标	阜新化工厂企标	益阳化工厂企标
		无色板材	有色板材	管材				
密度/g·cm^{-3}					1.18	1.18	1.17～1.19	
透光率/%	厚度≤15 mm	91			92	89	＞92	92
	厚度＞15 mm	90						
	凸面入射			90				

续表 2.3-123

项目	HG2-343-76 部标			佛山合成材料厂企标	湖州红雷有机厂企标	阜新化工厂企标	益阳化工厂企标
	无色板材	有色板材	管材				
拉伸强度/MPa	63	55	55	67.5	55~77	55~77	65
冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$ 无缺口	16	14		17.5		12~14	19
缺口					19.5		
压缩强度/MPa					130	130	
布氏硬度/MPa	180	140		191	210	180~240	200
弯曲强度/MPa					110		
热变形温度/℃	78			78	85.5	65	78
维卡软化点/℃						105	
介电常数（60 Hz）					3.5~4.5	3.5~4.5	
表面电阻率/Ω					5	>1 016	
体积电阻率/Ω·cm					>1 016	1 015	
介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$							
抗溶剂银纹	合格		合格		20		

6 聚萘二甲酸乙二酯

聚萘二甲酸乙二酯（polyethylene naphthalate，缩写 PEN）是2，6-萘二甲酸（NDA）或2，6-萘二甲酸二甲酯（DMN）与乙二醇的缩聚产物。PEN 的合成与聚苯二甲酸乙二酯（PET）的合成大同小异，用典型的缩聚反应条件，采用熔融缩聚或熔融缩聚加上固相缩聚的工艺方法，通过酯化（或酯交换）、预缩聚、缩聚几个步骤，可以获得符合特定要求的 PEN 树脂。PEN 既可用间歇法，也可用连续法合成，两种方法均已实现工业化生产。

PEN 综合性能好，便于加工，用途广泛，不但具有 PET 的特性，而且几乎所有性能都优于 PET，是一种综合性能优良的通用工程塑料（表 2.3-124）。

表 2.3-124 PEN 树脂的基本性能

性能	试验方法（ASTM）	单位	PEN	PET
密度	D792	$g\cdot cm^{-3}$	1.33	1.34
熔点	DSC	℃	265	252
玻璃化转变温度	DSC	℃	118	70
热变形温度	D648	℃	100	70
拉伸强度	D638	MPa	74	55
断裂伸长率	D638	%	≥250	≥250
弯曲强度	D790	MPa	93	88
弯曲弹性模量	D790	MPa	2 300	2 200
悬臂梁冲击强度	D256	J/m	30~35	30~45
表面硬度（R）	D785		M90	M80
吸水率	D570	%	0.2	0.3
对 UV 阻挡性	UV 吸收光谱	阻挡 nm 以下光	380	310
有机物吸附性	正辛烷中浸泡 14 天	$mg\cdot g^{-1}$	200	1 200

（1）PEN 性能特点

1）PEN 材料闪光、透明、结晶性好（约 40%~60% 的结晶度），密度为 1.41 g/cm^3（结晶），1.33 g/cm^3（非结晶）。

2）熔点高（265℃），玻璃化转变温度为 118℃（PET 为 70℃），长期使用温度大于 155℃，且耐热性好。

3）优良的物理力学性能，PEN 的模量高，强度大。拉伸强度比 PET 高 35%，弯曲模量高 5%。PEN 的力学性能稳定，在高温、高湿条件下，其模量、强度、蠕变、寿命等的变化很小。

4）收缩率小（小于 PET、PA），在湿、热条件下，制品尺寸稳定性好，如在 130℃潮湿空气中保持 500 h，PEN 的伸长率只下降 10%；180℃干燥空气中 10 h 后仍能保持一半的伸长率，有韧性。

5）PEN 最引人注目的特性之一是具有高于其他热塑性树脂的气密性。同样厚度的 PEN 膜的气密性远高于通用塑料，也高于 PA、PC、PPS、PET、PCT 等工程塑料。实验表明，PEN 具有与 PVDC 相当的阻隔气体的能力，对 O_2、CO_2、H_2O 的阻隔能力约为 PET 的 3~5 倍，而且 PEN 的气密性不受环境湿度的影响。

6）具有良好的化学稳定性，PEN 水解速度慢，属耐水解聚酯；PEN 对有机溶剂和其他化学药品稳定，对有机物的吸附性小，溶剂抽出量低；PEN 析出低聚物的倾向小，加工温度下分解放出低分子醛的量少。

此外，PEN 能阻隔紫外线，耐 γ 射线辐射，PEN 制品透明性好，光泽度高，光稳定性好。PEN 还具有良好的电气绝缘性，无毒、无味。

（2）改性的 PEN 共聚酯

PEN 合成时可同时加入其他二元酸或二元醇（如苯二甲酸、丁二醇等）共聚，从而得到改性的 PEN 共聚酯。如与对苯二甲酸的共聚物，既降低了树脂成本，又保持了 PEN 特性，很有实用价值。

现商品化的 PEN 树脂主要有以下四种：

1）PEN 100%均聚物；

2）PEN 92%（摩尔），PET 8%（摩尔）共聚物；

3）PET 92%（摩尔），PEN 8%（摩尔）共聚物；

4）PEN 与 PET 的共混物。

（3）PEN 的工业市场

20 世纪 90 年代以来，阿莫柯化学公司率先建立了 PEN

单体生产厂，推出了PEN纤维、薄膜、成形件等众多产品。壳牌化学公司于1994年开始相继推出了近10个牌号的HIP-ERTUF PEN树脂，伊斯曼化学公司采用连续法生产PEN树脂，万吨级PEN树脂厂已于1997年3月正式投产。帝人公司早在1989年就研制了高功能PEN膜（商品名TEONEX）。1990年ICI公司也建立了PEN双向拉伸膜（KALADEX）生产装置。

日本1996年消费PEN超过3 000 t，预测到2000年时需3万吨。1997年全世界PEN薄膜、容器等消耗PEN接近10万吨。胶卷、磁盘、纤维、电器行业的市场也日渐成熟。

(4) 聚萘二甲酸乙二酯的加工和应用

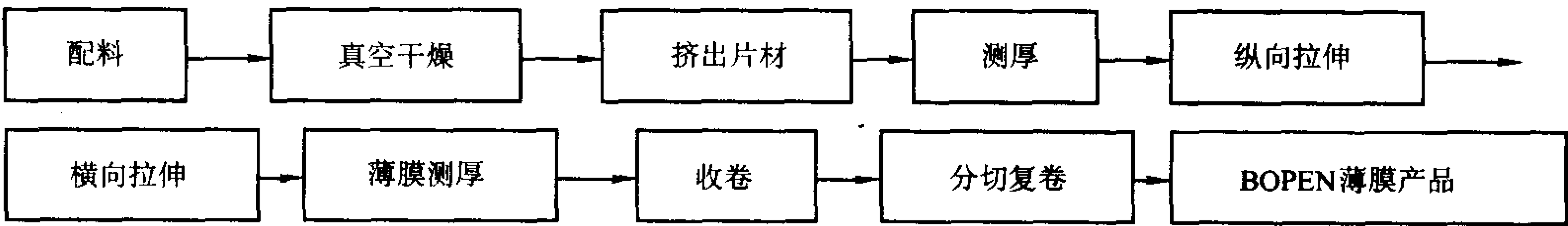
聚萘二甲酸乙二酯（PEN）特点是耐热性好、强度高、气体阻隔性强、化学性质稳定。PEN具有与PET相当的电气性能，其击穿电压、体积电阻、电导率等数值均与PET接近，但其电导率随温度变化小。

PEN及其共聚物或共混物的加工成形可以采用一段或二段注拉吹、挤吹、管式挤出、共注或共挤等多种方法。但是对于PEN的发展最重要的是将PEN树脂进行熔融挤出成薄片再经纵向与横向拉伸取向制得双向拉伸（双轴定向）聚萘二甲酸乙二酯薄膜（Biaxally Oriented Polylene Naphthalate）——双向拉伸PEN塑料薄膜（简称BOPEN）。

用于生产BOPEN薄膜的PEN树脂外观应是透明、闪光的粒料，其特性黏度 $[\eta]=0.62$ dL/g，熔点 $T_m=268$℃，玻璃化转变温度 $T_g=121\sim123$℃。

1) BOPEN的加工工艺

① 流程



② 主要工艺技术参数　挤出条件：ϕ45 mm挤出机：$L/D=24$（进料段7 D，压缩段5 D，计量段12 D），薄片PEN挤出温度300℃，转鼓表面温度30℃。

BOPEN拉伸条件：纵向拉伸温度135～163℃（红外加热），拉伸倍数6.2倍；横向拉伸温度145℃，拉伸倍数3.7倍。

③ 工艺要求　要求挤出进料均匀，塑化良好，螺杆转数稳定，机组振动小。冷却转鼓的温度均匀，几何精度、鼓面圆度、同轴度、圆锥度控制在0.01m/m左右。鼓面高光洁度，镜面磨削达0.3以上，运动要平稳。

纵拉机（MDO）：预热充分均匀，温度差在2℃之内，滚子表面光洁度0.3。横拉机（TDO）宽幅空间热风加热温度变化在±1℃内，风速稳定，变化只有±2%。

2) PEN的中空吹塑成形　现在PEN系树脂主要有：100%PEN均聚物；PENT－8，即PEN 92%（摩尔）和PET 8%（摩尔）共聚物；PETN－8即PET 92%（摩尔）和PEN 8%（摩尔）共聚物；以及PENT－8和PET的干式混合。

用均聚物PEN混入适量的PET混合成形即可。以两步法吹塑成形的步骤：

① 用注塑机制造瓶坯；

② 在结晶化烘箱中进行瓶坯颈部结晶化；

③ 在加热烘箱中进行瓶坯加热；

④ 用第一次吹塑装置吹塑至约成品尺寸的2倍大小（温度40～50℃）；

⑤ 用气动传送装置进行气动运送；

⑥ 在还原烘箱中将第一次吹塑的半成品加热使其收缩；

⑦ 用第二次吹塑装置吹塑成最终成品，吹塑温度为120～140℃。

3) PEN的应用　BOPEN是高档的磁记录材料和耐热包装材料。BOPEN薄膜的用途如下：

① 电气绝缘材料　用于马达、变压器、电容器等以及柔性印刷线路板；

② 通讯器材　用作头戴式受话机的振动膜、膜开关等；

③ 磁记录材料　用于录像带、录音设备、计算机、电影和录音机以及录音带、绝缘带等；

④ 耐热包装材料　例如在微波炉中烘烤食品的包装材料。

PEN的用途及开发情况见表2.3-125，PEN在包装上的应用见表2.3-126。

表2.3-125　PEN的用途和开发情况

应用领域	利用性能	具体用途	备　注
包装	气密性、耐热性、耐γ射线、耐化学药品性	食品、饮料、药品、化妆品、化学药品等包装	已有较广泛应用，仍在开发
声光载体	强度、耐热性、耐老化性、加工性	录音带、录像带、光盘、软盘、胶卷等基膜	研制开发阶段，少量应用
电子电器	电性能、耐热性、强度	薄膜电容器、变压器、印制电路基板、SMT等	开发应用初期
其他	某种特性或综合性能	帘子线、帆布、滤布、液晶显示、国防材料	研究初期、有潜在市场

表2.3-126　PEN在包装上的应用

应用	PEN的作用	树脂类型
小尺寸碳酸饮料（<0.5 L）	增强气密性以延长货架期	PEN共聚物、掺混物
可回收重装瓶（矿泉水、啤酒、果汁、软饮料、消毒牛奶瓶）	改进耐热性以利于清洗；提高化学稳定性以利于清洗，减少残留气味和串味，降低吸附性	PEN共聚物、PEN掺混物、PEN
啤酒	提高气密性	PEN
热封装食品、饮料	提高耐热性和阻气性	PEN及其共聚物、合金
婴儿食品（可蒸煮消毒）	提高耐热性	PEN
医药、化妆品	气体阻隔性、耐辐射、耐化学药品	PEN及其共聚物、合金

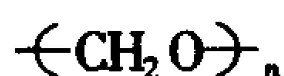
7 聚甲醛

7.1 结构与性能

7.1.1 分子结构及特点

聚甲醛是分子链中含有 $-CH_2O-$ 链节的线型高分子化合物。英文名 Polyacetal，Polyoxymethylene，Acetal resin，简称POM。聚甲醛分子链几乎没有分支，结构规整度高。聚甲醛分为均聚甲醛和共聚甲醛两类。

均聚甲醛两端均为乙酰基、主链由甲醛单元构成，其化学结构式为：



$$\leftarrow CH_2O \rightarrow_n$$

共聚甲醛主链是以 $\leftarrow CH_2O \rightarrow$ 链节为主，其间含有少量的 $\leftarrow CH_2CH_2O \rightarrow$ 链节或 $\leftarrow C_4H_8O \rightarrow$ 链节，端基为甲氧基醚或羟基乙基醚结构。

7.1.2 聚集态结构及特点

聚甲醛分子链主要由 C—O 键组成，C—O 键的键能（359.8 J/mol）比 C—C 键的键能（347.3 J/mol）大，C—O 键的键长（0.143 nm）比 C—C 键的键长（0.154 nm）短，聚甲醛沿分子链方向的原子密集度大，内聚能高，结晶度高。不含 C—C 键的均聚甲醛比共聚甲醛结晶度更高，达到 75% ~ 85%，而共聚甲醛为 70% ~ 75%。

7.1.3 性能特点

1）物理性能 聚甲醛是高密度、高结晶性的线型热塑性聚合物，密度为 1.41 ~ 1.42 g/cm^3，吸水性较小，外观呈乳白色。

2）力学性能 聚甲醛是耐疲劳性最好的热塑性塑料，同时其耐摩擦磨损性好，共聚甲醛在不同润滑介质中与淬硬钢摩擦时的摩擦系数和磨痕宽度见表 2.3-127。聚甲醛还具有很高的强度、刚性和硬度，长期蠕变小。

3）热性能 聚甲醛具有较高的热变形温度，其中均聚甲醛热变形温度更高，但共聚甲醛的热稳定性优于均聚甲醛。

4）电性能 聚甲醛的电绝缘性较好，介电常数几乎不受温度和湿度的影响。

5）耐化学药品性 聚甲醛分子链结构紧密，结晶度高，所以常温下不被溶剂腐蚀，耐有机溶剂和油脂性十分突出，但耐强酸性差。

6）耐候性 聚甲醛的耐候性不理想，如在室外使用时，应加入紫外线吸收剂和抗氧剂。通常共聚甲醛的耐候性好于均聚甲醛。

表 2.3-127 共聚甲醛在不同润滑介质中与淬硬钢摩擦时的摩擦系数和磨痕宽度

润滑介质	摩擦系数	磨痕宽度/mm	润滑介质	摩擦系数	磨痕宽度/mm
无	0.29	4.0	水	0.25	11.8
滴油	0.025	1.7	油脂	0.11	4.0

7.2 分类与特性

7.2.1 分类方法

均聚甲醛以甲醛为单体制备，先将甲醛精制，通入含有引发剂的惰性溶剂中聚合成均聚甲醛，经稳定化处理，然后加入抗氧剂等助剂成为产品。

共聚甲醛由三聚甲醛与其他单体（通常是二氧五环或环氧乙烷）共聚制备，先将甲醛合成为三聚甲醛，与共聚单体混合均匀后再通入引发剂进行开环共聚，经稳定化处理，然后加入抗氧剂等助剂成为产品。

7.2.2 各种类型的特性及选用

均聚甲醛分子中不含共聚单元，结构较共聚物规整，且分子量分布较窄，因而具有较高的结晶度、刚度、强度和硬度。两类聚甲醛的性能对比参见表 2.3-128。均聚甲醛生产厂家较少，主要生产企业是美国杜邦公司，产量不超过 POM 总产量的 30%。

表 2.3-128 均聚甲醛和共聚甲醛性能对比

性能	均聚甲醛	共聚甲醛
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.42	1.41
吸水性（饱和）/%	0.9 ~ 1.4	0.6 ~ 0.8
拉伸强度/MPa	67 ~ 70	60 ~ 63
弯曲强度/MPa	95 ~ 100	90 ~ 95
弯曲模量/GPa	2.6 ~ 3.0	2.4 ~ 2.7
缺口冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	8 ~ 14	5 ~ 9
洛氏硬度	M92 ~ 94	M78 ~ 90
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	10 ~ 11	6 ~ 8
热变形温度/℃	120 ~ 135	85 ~ 120

7.3 改性及应用

7.3.1 改性方法

1）填充增强改性 填充增强改性是将无机材料如玻璃纤维、碳纤维、玻璃微珠、云母、滑石粉、碳酸钙、钛酸钾等通过熔融共混加入到聚甲醛中，从而提高聚甲醛的强度、刚度、硬度、热变形温度以及尺寸稳定性等方面性能。

2）增韧改性 聚甲醛的增韧改性方法研究得比较多，如以热塑性聚氨酯（TPU）、丁腈橡胶（NBR）、改性聚烯烃、聚酰胺等作为弹性增韧体对 POM 进行共混的方法，但大多数 POM 合金体系的增韧效果并不显著，有些合金体系尽管有较好的增韧效果，也因用料或加工复杂、成本高而仅限于实验室研究，未能实现工业化。迄今为止，TPU 是被公认的 POM 的最有效抗冲改性剂，如美国 Du Pont 公司分别采用机械共混和接枝共聚的方法制成的超韧性 POM/TPU 合金，其缺口抗冲击韧度高达 90 kJ/m^2。

3）功能化改性 聚甲醛的耐磨润滑改性是在聚甲醛树脂中加入有机油或硅油、聚四氟乙烯（PTFE）或二硫化钼（MoS_2）制备的，达到降低制品表面摩擦系数及磨损率的作用；在聚甲醛中加入抗氧剂及光稳定剂可以提高聚甲醛的耐候性；为提高聚甲醛的导电性能，可采用加入炭黑、碳纤维、不锈钢纤维等导电填充料的方法；如在聚甲醛中加入特殊的抗静电剂则可使聚甲醛具有抗静电性，减少其在电子领域应用时因灰尘、碎屑积聚及静电荷产生的干扰。

7.3.2 改性研制及生产单位

美国杜邦公司、Celaness 公司、RTP 公司、LNP 公司，日本宝理公司、旭化成公司、三菱瓦斯公司，韩国乐喜公司，德国巴斯夫公司，中国云天化公司、晨光化工研究院、清华大学、四川大学等。

7.3.3 应用

填充增强类聚甲醛主要应用于制备机械结构复杂、薄形精密零件及工程制品；增韧聚甲醛主要用于耐冲击制件或低温下使用的零部件生产；润滑聚甲醛最适于机械、电子电器用零件的传动部位材料如齿轮、滚轮、凸轮、连杆类制品；耐候聚甲醛主要用于室外工程制品；抗静电聚甲醛主要用于电子产品中零部件生产。

7.4 成形加工

7.4.1 各种加工方法对应的工艺条件

1）注塑成形 聚甲醛注塑成形的一般工艺条件见表

2.3-129。

表 2.3-129　聚甲醛注塑成形的一般工艺条件

工艺条件		制品厚度在 6 mm 以下		制品厚度在 6 mm 以上	
		柱塞式	螺杆式	柱塞式	螺杆式
料筒温度/℃，	前部	175 ~ 195	175 ~ 185	170 ~ 185	170 ~ 180
	中部	170 ~ 190	165 ~ 175	170 ~ 190	160 ~ 170
	后部	160 ~ 175	155 ~ 165	160 ~ 170	155 ~ 160
模具温度/℃		80	80	80 ~ 120	80 ~ 120
注射压力/MPa		77 ~ 118	59 ~ 118	59 ~ 118	39 ~ 98
注射时间/s		10 ~ 60	10 ~ 60	45 ~ 300	45 ~ 300
保压时间/s		0 ~ 5	0 ~ 5	—	—
冷却时间/s		10 ~ 30	10 ~ 30	30 ~ 120	30 ~ 120
总周期/s		30 ~ 100	30 ~ 100	90 ~ 460	90 ~ 460

2）挤出成形　聚甲醛挤出成形的一般工艺条件见表 2.3-130。

表 2.3-130　聚甲醛挤出成形的一般工艺条件

工艺条件	管材	板材	电线包覆
长径比	20:1	20:1	20:1
口模温度/℃	205	205	205
口模入口压力/MPa	7.4 ~ 14.7	3.9 ~ 9.8	9.8 ~ 54
口模内物料温度/℃	200 ~ 210	200 ~ 210	200 ~ 210
料筒温度/℃	205	205	205
冷却水温度/℃	21	不用冷却	21
冷却水离口模距离/cm	2 ~ 8	—	10 ~ 20
冷却时间/s	3	—	1
牵引比	4 ~ 8	—	2 ~ 40

3）二次加工　聚甲醛的制品和半成品可以进行车、钳刨、铣、钻、镗、磨和刮削等机械加工，加工刀具要锐利，切削量要适当，工件要冷却，切削速度要快。

聚甲醛可用机械连接、熔接和粘接。大面积熔接在 290℃，经 10 ~ 15 min 即可；小面积在 260℃，经 30 s 即可。粘接一般采用环氧树脂、聚酯和橡胶系列黏合剂。

7.4.2　预处理及后处理工艺条件

聚甲醛吸水率很低，对原料包装严密，外观质量要求不高的制品，在开封后可以不经干燥直接使用。如对于着色品和特别重视尺寸及外观的制品时，需对颗粒进行干燥处理。通常的干燥工艺是将聚甲醛树脂在热风干燥机中以 80 ~ 90℃干燥 3 ~ 4 h 即可。干燥过程应注意及时排气以带出水分。

聚甲醛制品的后处理又称为退火处理，其目的主要有以下两方面。

1）除去残留应力　在注塑过程中由于各种因素的影响，使制品不可避免地残留有一定的应力，为了防止在使用中发生开裂，变形等问题，有必要预先对制品进行退火处理，以减少消除残留应力。

2）提高尺寸稳定性　在高温环境下使用的聚甲醛制品，受温度影响将会继续结晶，进而导致后收缩现象，对此，为保持制品的尺寸稳定性，也需要用后处理方式进行预结晶化。对于在常温下使用的制品，如若工艺条件合理是可以不做处理的。

退火可用空气浴或油浴来进行。油浴易于对制品均匀加热，由于传热容易，处理时间也可以缩短。适于油浴的是精制矿物油、植物油和液体石蜡等，但使用时间过长而氧化的油会对聚甲醛产生不良作用。退火条件通常可采用以下基准：

退火温度：145 ~ 150℃

退火时间：油浴　每厚 5 mm　20 ~ 30 min

空气浴　每厚 5 mm　40 ~ 60 min

7.4.3　使用工艺说明

聚甲醛为热敏性塑料，超过一定温度或在加工温度下长时间受热均会引起降解，放出大量甲醛气体，轻则使物料变色，制品起泡，重则可能引起料筒内气体膨胀而导致的危险，故操作时应注意控制成形温度不超过 240℃，物料不可在料筒内停留时间过长。在保证制品质量和熔体流动性的情况下，应尽可能选用较低的成形温度和较短的成形周期。某些物料或添加剂（如 PVC，AAS 等以及卤素阻燃剂）对聚甲醛有促进分解的作用，必须清除料筒内这些物料。

7.5　具体品种

国内外生产的 POM 的型号及性能见表 2.3-131 ~ 表 2.3-134。

表 2.3-131　云南云天化股份有限公司 POM 技术指标

性能	M25	M90	M120	M270
外观	乳白色、颗粒应均匀、光亮			
熔体流动速率/g·10 min^{-1}	2.5 ± 0.55	9.0 ± 1.20	13.0 ± 1.25	27.0 ± 3.00
弹性模量/MPa	≥2 400	≥2 600	≥2 700	≥2 700
拉伸屈服强度/MPa	≥60	≥60	≥61	≥61
断裂伸长率/%	≥45	≥40	≥35	≥30
热变形温度（1.8 MPa）/℃	≥105	≥105	≥105	≥105
简支梁缺口冲击韧度/kJ·m^{-2}	≥7.0	≥6.0	≥5.0	≥4.5

注：表所列牌号产品只是共聚甲醛的基础产品，可以根据需求在生产过程中适量加入不同的添加剂后，满足某项指标的特殊要求，其他指标性能基本不变。

表 2.3-132　德国 BASF 公司 Ultraform POM 技术指标

性能	测试标准 DIN	单位	H2200G5	H2320	N2320	S2320	W2320
拉伸强度	53 455	MPa	140	70	70	68	68
屈服伸长率	53 455	%		8 ~ 10	8	8	8
断裂伸长率	53 455	%	2 ~ 4	40	25	20	15 ~ 20
弹性模量	53 457	MPa	9 100	3 200	3 200	3 100	3 100

续表 2.3-132

性能		测试标准 DIN	单位	H2200G5	H2320	N2320	S2320	W2320
悬臂梁冲击韧度	23℃	53453	$kJ\cdot m^{-2}$	30	NB	NB	NB	NB
	0℃	53453	$kJ\cdot m^{-2}$		NB	NB	NB	NB
	-20℃	53453	$kJ\cdot m^{-2}$		NB	NB	NB	NB
	-40℃	53453	$kJ\cdot m^{-2}$	25	80~NB	80~NB	80~100	80~100
缺口冲击韧度		53453	$kJ\cdot m^{-2}$		8~9	6~7	5~6	4~6
球压痕硬度		53456	MPa	185	155	160	160	160
熔点			℃	164~168	164~168	164~168	164~168	164~168
线胀系数			$10^{-5}K^{-1}$	3~4	11	11	11	11
热变形温度	A	53461	℃	162	110	110	110	110
	B	53461	℃	164	160	160	160	160
抗电弧径迹性		53480VDE0303		KB600	KB600	KB600	KB600	KB600
介电强度		53481	$kV\cdot mm^{-1}$	50	>55	>55	>55	>55
体积电阻率		53482	Ω·cm	10^{14}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}
介电常数		53483		4	3.8	3.8	3.8	3.8
熔体流动速率		53735	$g\cdot(10\ min)^{-1}$	5	2.5	9	13	23
密度		53479	$g\cdot cm^{-3}$	1.58	1.41	1.41	1.41	1.41
吸水性	23℃	53495	%	1	0.8	0.8	0.8	0.8

表 2.3-133 美国 RTP 公司 POM 技术指标

型号	特性	填充物/增强 %	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	拉伸强度 /MPa	屈服伸长率 /%	弯曲模量 /MPa	热变形温度/℃	
							0.46 MPa	1.82 MPa
800-GB10	耐磨性	10%玻璃微珠	1.48	48	10	2 480	160	110
800-GB20	耐磨性	20%玻璃微珠	1.55	41	10	2 900	163	116
800-GB30	耐磨性	30%玻璃微珠	1.62	36	10	3 790	163	118
800-GB40	耐磨性	40%玻璃微珠	1.71	28	10	4 000	166	121
800-TFE20	耐磨性	20%PTFE	1.51	41	8	2 070	149	102
801	耐水解	10%短切玻璃	1.48	68	4	4 340	160	146
803	耐水解	20%短切玻璃	1.55	83	2	6 200	166	163
805	尺寸稳定	30%短切玻璃	1.63	86	2	7 580	166	163
805-TFE15	耐磨性	45%玻璃/PTFE	1.76	83	1	6 900	166	163
807	刚性	40%短切玻璃	1.74	90	2	8 960	167	164
800 SI 2HB	耐磨性		1.42	61	10	2 620	152	99

表 2.3-134 美国 Thermofil 公司 POM 技术指标

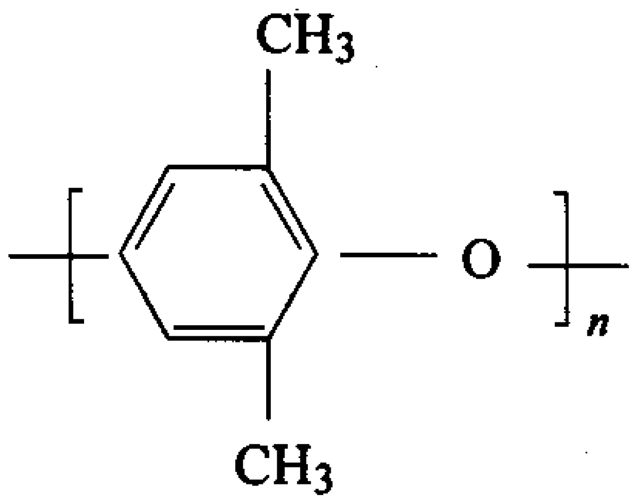
型号	特性	密度 $/g\cdot cm^{-1}$	燃烧性	拉伸强度 /MPa	弯曲模量 /MPa	悬臂梁缺口冲击韧度 $/kJ\cdot m^{-2}$	热变形温度/℃	
							0.46 MPa	1.82 MPa
G-9900-0214	润滑	1.47	HB	46	2 210	4.2	154	93
G-9900-0215	润滑	1.51	HB	44	2 140	4.2	154	93
G-9900-0223	润滑	1.53	HB	41	2 210	2.9	154	130
G1-9900-0215	润滑	1.54	HB	52	2 330	4	154	93
G1-07SS-Y486		1.50	HB	64	3 310	4.2	154	121

8 聚苯醚

8.1 结构与性能

8.1.1 分子结构及特点

聚苯醚化学名称为聚 2，6-二甲基-1，4 苯醚，英文名 Polyphenylene Oxide，简称 PPO，其化学结构式为：



纯聚苯醚由于熔融流动性差，加工困难，应用受到很大限制，为了改善加工性能，一般采用聚苯乙烯或高抗冲聚苯乙烯掺混改性，目前市场上流通的商品主要为改性聚苯醚（Modified Polyphenylene Oxide），简称 MPPO，或简称 MPPE。

聚苯醚分子结构中无强极性基团，由于其分子链中含有大量的芳香环结构，聚苯醚分子链刚性较强。

8.1.2　聚集态结构及特点

聚苯醚由于分子链刚性强，难于结晶，通常为非结晶态，玻璃化转变温度高。

8.1.3　性能特点

1）物理性能　MPPO 树脂密度小，无定形态密度（室温）1.06 g/cm^3，熔融状态为 0.958 g/cm^3，是工程塑料中最轻的；由于分子结构中无强极性基团且分子链刚性大，MPPO 耐水性尤其是耐热水性十分突出，吸水率在工程塑料中最低；成形收缩率低，且不容易产生加工过程中因分子取向所引起的应变、翘曲及其他尺寸变化等。

2）力学性能　MPPO 力学性能与聚碳酸酯接近，机械强度高，刚性大，耐蠕变性优良。采用高抗冲聚苯乙烯掺混改性生产的 MPPO 冲击韧性高。

3）热性能　MPPO 具有较宽的热变形温度范围，由于 PS 含量不同其热变形温度从 150℃到 90℃不等；MPPO 在热态下仍能保持较高的机械强度。

4）电性能　MPPO 介电性能优异，介电常数为 2.5～2.7，介电损耗角正切为 0.7×10^{-3} 且几乎不受温度和频率影响，体积电阻率高达 10^{17} $\Omega\cdot cm$，为工程塑料之首。

5）耐化学药品性　MPPO 对酸、碱等基本无侵蚀性；在受力情况下，酯类、酮类及矿物油会使 MPPO 产生应力开裂；有机溶剂如脂肪烃、卤代脂肪烃和芳香烃等会使 MPPO 溶解或溶胀。

6）耐候性　MPPO 耐紫外光性能差，芳香族醚链易光裂解，一般需在树脂中加入抗紫外线添加剂以提高其耐候性。

7）阻燃性　聚苯醚氧指数 29，为自熄性材料，掺入易燃的高抗冲聚苯乙烯（氧指数 17）其阻燃性降为中等程度可燃。

8.2　改性及应用

8.2.1　改性方法

聚苯醚与其他种类树脂共混改性品种有 PPO/PA 合金、PPO/PO 合金、PPO/PPS 合金、PPO/PBT 合金、PPO/ABS 合金、PPO/PTFE 合金以及弹性体增韧改性 PPO 等。

1）PPO/PA 合金　非结晶性的聚苯醚树脂力学性能优良、尺寸稳定性及耐水性好，但耐有机溶剂及耐油性差，而高结晶聚合物聚酰胺（PA）机械强度高、耐有机溶剂及耐油性优良，但吸水率高，尺寸稳定性及高荷重下耐变形性差，将两种树脂共混制成合金即可弥补各自缺点并保持了 PPO 的机械性能。PPO 与 PA 相容性差，必须加入相容剂才能制成合金，一般是先将 PPO 用马来酸酐（MAH）接枝引入羧酸官能团后再与 PA 熔融共混；也可以采用无毒的巯基羧酸系列化合物如巯基丁二酸以及丁二酸、柠檬酸、富马酸及其衍生物等与 PPO 反应引入官能团使之能与 PA 相容。

2）PPO/PO 合金　聚苯醚与聚烯烃合金主要是与 HDPE 的合金，改善了聚苯醚的加工性能。这类合金所用的相容剂多为部分氢化的聚 1，3－丁二烯与聚苯乙烯二嵌段共聚体。

3）PPO/PPS 合金　聚苯醚与聚苯硫醚（PPS）共混可显著提高其耐热性，热变形温度可达 270℃以上，可满足电子电器零件表面安装技术等二次加工的要求，同时改善了 PPO 的耐清洗及耐溶剂性。

4）PPO/PBT 合金　PPO/PBT 合金性能类似于 PPO/PA 合金，由于 PBT 吸水性比 PA 小，故合金的尺寸稳定性及耐水性更优于后者。制备 PPO/PBT 合金时也需加入相容剂，如德国 BASF 公司采用了顺丁烯二酸－苯乙烯共聚物作为相容剂。

5）PPO/ABS 合金　ABS 改性 PPO 可提高其耐冲击性和涂布性，改善应力开裂情况，由于两相相容性好，易于采用熔融共混制备合金。

6）PPO/PTFE 合金　聚苯醚掺混进聚四氟乙烯（PTFE）粉末树脂可显著降低树脂的摩擦系数和磨耗量，同时保持了 PPO 树脂作为结构材料的优良性能。

7）弹性体增韧改性 PPO　PPO 树脂缺口冲击强度敏感，加入 HIPS 缺口冲击韧度有所提高，但一般不超过 15 kJ/m^2，为进一步提高体系的抗冲击性能，则需加入弹性体进行增韧改性。常用的弹性体有 SBS、EPDM、SEBS 等嵌段弹性体。由于 PPO/弹性体二元体系的流动性一般较低，故常采用 PPO/HIPS/弹性体三元合金体系。

8）玻璃纤维增强 PPO　玻璃纤维增强 PPO 的强度、刚度及耐热性与纯树脂相比都有明显提高，部分合金也可再进行玻璃纤维增强，但增强效果受合金中各组分相结构影响较大。

8.2.2　改性研制及生产单位

PPO/PA 合金生产企业有美国 GE 公司、日本三菱化学公司、旭化成工业公司等；PPO/PO 合金生产企业有美国 GE 公司；PPO/PPS 生产企业有日本 GE 公司、大日本油墨化学公司等；PPO/PBT 合金生产企业有美国 GE 公司、德国 BASF 公司等；PPO/ABS 生产企业有日本旭化成工业公司等；PPO/HIPS/弹性体生产企业有美国 GE 公司等；玻璃纤维增强 PPO 生产企业有美国 GE 公司、美国 LNP 公司、美国 RTP 公司、美国 Thermofil 公司、德国 BASF 公司、日本三菱瓦斯公司、旭化成工业公司等；国内的改性研究及生产单位有北京化工研究院、上海合成树脂研究所、中国科学院长春应用化学研究所以及部分高校。

8.2.3　应用

PPO/PA 合金主要用于制造汽车挡板、散热器格栅、车轮护盖等，也可用于电子电器、办公器械和医疗器械等；PPO/PO 合金可作为绝缘材料使用于飞机、轮船及公共场所的建筑物等；PPO/PPS 合金主要用于电子电器零件；PPO/PBT 合金应用领域同 PPO/PA 合金相近；PPO/ABS 合金适用于汽车制件及办公用品；PPO/PTFE 合金适于制作要求刚性大、强度高、尺寸稳定性好的整体轴承部件；PPO/HIPS/弹性体主要用于抗冲击性能要求特别高的零部件生产。

8.3　成形加工

8.3.1　各种加工方法对应的工艺条件

MPPO 可通过注塑成形、挤出成形、压制成形、吹塑成形、发泡成形以及机械加工等工艺加工成各种制品。

1）注塑成形　注塑成形是 MPPO 最主要的成形方法，注塑工艺条件如表 2.3-135 所示。

2）挤出成形　MPPO 可采用挤出成形法加工成棒材、管材、片材和电线包覆等，挤出成形工艺条件如表 2.3-136 所示。

表 2.3-135　MPPO 注塑工艺条件

成形工艺条件	低耐热型	普通及高耐热型	玻璃纤维增强型
料筒温度/℃			
前段	245	260	275
中段	260	280	290
后段	260	280	290
喷嘴温度/℃	255	275	290
模具温度/℃	60～70	70～80	90～100
螺杆转速/r·min⁻¹	70	70	60
注射压力/MPa	100	120	130～140
注射速度	中速	中速	中速
成形周期/s	30～40	25～35	25～30

表 2.3-136　MPPO 挤出工艺条件

工艺条件	数值	工艺条件	数值
料筒温度/℃		口模温度/℃	250～260
前段	210～225	螺杆转速/r·min⁻¹	8～12
中段	260～285		
后段	260～270		

3）压制成形　PPO 和 MPPO 可采用压制成形法制得各种厚度的板材，模压工艺如下：模温升至 250℃，保温 5 min，压力 6 MPa，连续升温至 300℃，保温 1 h，然后自然冷却至 180℃，通冷却水冷至室温，脱模。

4）机械加工　聚苯醚能用标准刀具和设备进行机械加工，一般不用润滑剂或冷却介质，也可采用水作为润滑及冷却介质。

8.3.2　预处理工艺条件

聚苯醚吸湿性小，对于外观要求不高的制品可以不经预干燥直接注塑，但对于精度要求高的制品则需干燥，预干燥工艺如表 2.3-137 所示。

表 2.3-137　聚苯醚预干燥工艺

干燥方式	产品类型	料层厚度/cm	干燥温度/℃	干燥时间/h
鼓风干燥	低耐热型	≤3	100～105 或稍低	2～3
	普通及高耐热型	≤3	115～120 或稍低	2～3
热风循环式料斗	低耐热型	—	90～100 或稍低	2～3
	普通及高耐热型	—	100～110 或稍低	2～3

8.3.3　使用工艺说明

聚苯醚加工时需使用 110～150℃的热模具以减小制品内应力，物料在料筒中停留时间不宜过长，否则易变色甚至发生化学交联现象，导致清洗困难，故每次停机时应使用聚苯乙烯或丙烯酸酯类塑料清洗料筒。

8.4　具体品种

国内外生产的 PPO 的技术指标见表 2.3-138～2.3-140。

表 2.3-138　北京市化工研究院开发牌改性 PPO 技术指标

项目	测试标准 ASTM	条件	M104	M104N	M105	M105N	M106	M106N	M107	M109－G20	M109－G20N	M109－G30
特点			流动性好阻燃	流动性好高阻燃	耐热阻燃	耐热高阻燃	高阻燃阻燃	高耐热高阻燃	高耐热高阻燃	玻璃纤维增强	玻璃纤维增强阻燃	玻璃纤维增强
密度/g·cm⁻³	D792		1.07	1.07	1.08	1.08	1.06	1.07	1.07	1.20	1.25	1.25
吸水率/%	D570	23℃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.08	0.08	0.08
玻璃纤维含量/%		24 h	—	—	—	—	—	—	—	20	30	30
拉伸强度/MPa	D638		41.2	41.2	49	49	59	59.9	59.9	98	98	112.7
断裂伸长率/%	D638		40	30	30	30	30	30	30	4～6	4～6	4～6
弯曲强度/MPa	D790		63.7	63.7	78.4	78.4	88.2	88.2	88.2	127.2	122.5	137.2
弯曲模量/MPa	D790		2 160	2 160	2 350	2 350	2 350	2 350	2 350	4 410	3 920	4 900
Izod 缺口冲击韧度/kJ·m⁻²	D256		14.7	2 160	113	14.7	14.7	14.7	14.7	9.8	9.8	9.8
洛氏硬度（R）	D785	6.2 mm	110	14.7	100	115	116	115	115	120	120	120
热变形温度/℃	D648		90	110	7	102	120	120	125	135	140	140
线胀系数/10⁻⁵K⁻¹	D696	1.82	7	90	V－1	7	7	7	7	4	4	4
阻燃性	UL－94	MPa	V－1	V－0	V－1	V－0	V－1	V－0	V－0	HB	V－1	HB
介电常数（10⁶ Hz）	D150	－30～30	2.7	V－0	2.7	2.7	2.7	2.8	2.8	2.9	3.0	2.9
介质损耗因素(10⁻⁶ Hz)/10⁻⁴	D150	℃	50	2.7	30	70	30	70	70	30	30	30
体积电阻率/Ω·cm	D257	3.2 mm	10^6	10^6	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}
介电强度/kV·mm⁻¹	D149		22	20	22	20	20	20	20	20	22	22
成形收缩率/%	D955		0.5～0.7		0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7	0.2～0.4	0.2～0.4	0.2～0.3

表 2.3-139　德国 BASF 公司 PPO 技术指标

型号	填充物	密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度 MPa	悬臂梁缺口抗冲韧度 /kJ·m^{-2}	燃烧性
Ultranyl KR4510	—	1.10	51	50.7	HB
Ultranyl KR4590C4	20%碳纤维	1.18	180	20.3	HB
Ultranyl KR4590C8	40%碳纤维	1.29	190	15.2	HB
Ultranyl KR4540G6	30%短切玻璃纤维	1.35	120	10.7	HB
Ultranyl KR4540G4	20%短切玻璃纤维	1.27	100	27.9	HB
Ultranyl KR4540G2	10%短切玻璃纤维	1.18	65	27.9	HB
Ultranyl KR4520	—	1.10	76	82	HB

表 2.3-140　美国液氮加工（LNP）公司 PPO 技术指标

项　目	测试标准 ASTM	ZF－1004	ZFL－4036	ZL－4030	ZF－1006	ZF－1008
		20%玻纤	30%玻纤 15%PTFE	15%PTFE	30%玻纤	40%玻纤
密度/g·cm^{-3}	D792	1.20	1.41	1.15	1.28	1.38
吸水率（方法 A）/%	D570	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06
熔融温度/℃		327	327	327	327	327
拉伸强度/MPa	D638	110	117	55	128	134
伸长率/%	D638	3～4	—	—	3～4	3～4
弯曲强度/MPa	D790	145	—	—	159	172
弯曲模量/MPa	D638	550	7 600	2 300	7 900	8 600
洛氏硬度	D785	M90	—	—	M92	M94
悬臂梁冲击韧度/kJ·m^{-2}	D256	10	6.9	10	10	9
成形收缩率/%	D955	0.2	—	—	0.1	0.1
热变形温度（0.46 MPa）/℃	D648	146	—	—	160	163
（1.82 MPa）/℃		143	149	127	154	157
最高连续使用温度/℃		110	110	110	110	110
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	D696	2.0	—	—	1.4	—
热导率/W·（K·m）$^{-1}$		0.16	—	—	0.17	0.17

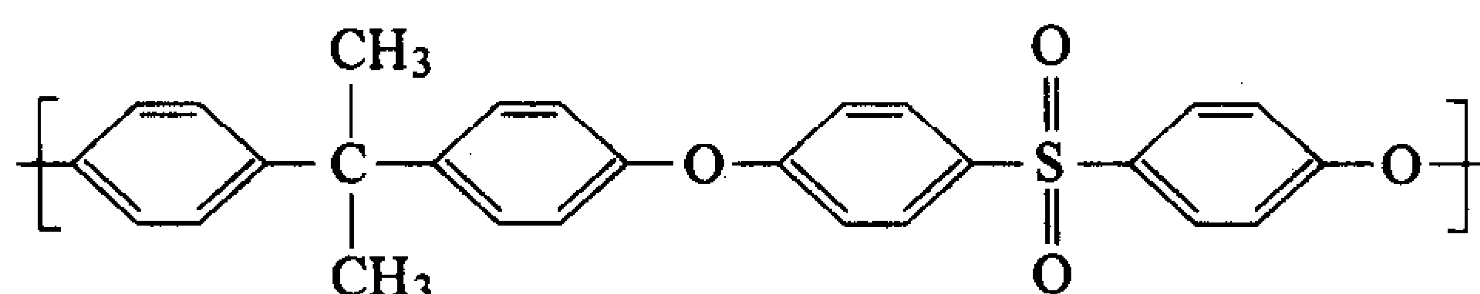
编写：尹　波（四川大学）
刘正英（四川大学）
杨鸣波（四川大学）
任显诚（四川大学）
姜向新（四川大学）
王　劲（四川大学）

第4章 特种工程塑料

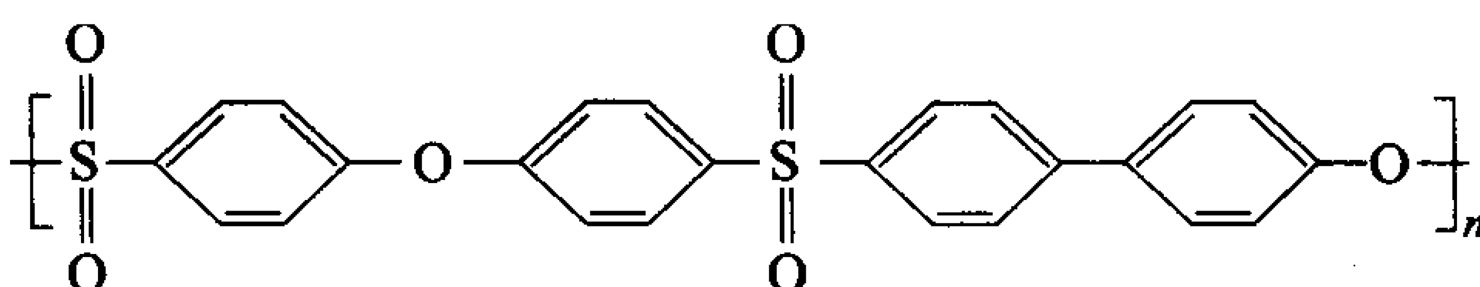
1 聚砜类树脂

聚砜类树脂是一类在主链上含有砜基和芳环的高分子化合物，它主要有以下三种类型。

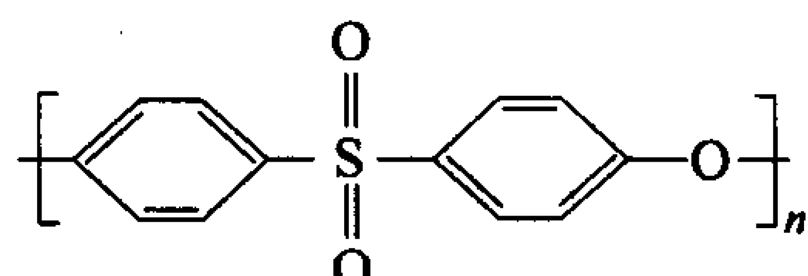
1）双酚A型聚砜，结构式为



2）聚芳砜，结构式为



3）聚醚砜，结构式为



从聚砜类树脂的结构可以看出，砜基的两边都有苯环，形成共轭体系。由于硫原子处于最高氧化态，加之砜基两边的高度共轭，所以这类树脂具有优良的抗氧化性、热稳定性和高温熔融稳定性。此外，它们还具有优良的力学性能、电性能、透明性及食品卫生性。自20世纪60年代问世以来，聚砜类树脂的应用领域不断扩大。主要的商品牌号有联合碳化物公司的Udel，Amoco公司的Mindel，ICI公司的Victrex PES，3M公司的Astrel 360、380等。世界主要的聚砜生产企业有BP公司、巴斯夫公司、ICI公司。全球聚砜总生产能力约为3.5万吨/a，总消费量为3万吨/a。预计到2005年，全球聚枫树脂消费量将达4万吨以上。在用途上，航空航天和汽车领域的消费占32%、电子电器占36%、精密机械占10%、食品工业占8%，工业装备占8%、医疗器械占4%、其他占2%。中国目前的聚砜树脂生产能力为1 500 t/a，产量维持在1 000 t/a左右。

1.1 双酚A型聚砜

（1）性能

双酚A型聚砜简称聚砜，缩写代号PSF。

聚砜的分子结构可看成是三种不同基团相连接的亚苯基（亚苯基）线型聚合物，是通过亚异丙基、醚键、砜基把主链上的亚苯基连接起来的高分子化合物。其中，醚键和亚异丙基使聚合物具有优良的耐热性和耐氧化性，而难以活动的苯基和砜基使聚合物主链有一定的刚性，所以聚砜材料具有较高的强度和刚性。

1）物理力学性能　聚砜树脂透明。表2.4-1示出了Udel聚砜树脂的物理力学性能。

聚砜在高温下仍能在很大程度上保持其在室温下所具有的力学性能和硬度，如聚砜的拉伸弹性模量在100℃时为2.46 GPa，而在190℃时仍能保持1.4 GPa。它的拉伸强度在150℃也能保持很高的数值，其弯曲模量只有在高于150℃以后才有明显的下降。表2.4-2列举了聚砜和其他几种工程塑料蠕变性能的比较。

表2.4-1　Udel聚砜树脂的物理力学性能

项目	数值	项目	数值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.24	弯曲强度/MPa	106
折射率（n_D^{22}）	1.633	弯曲弹性模量/GPa	2.69
模后收缩/$m\cdot m^{-1}$	0.007	压缩强度/MPa	276
吸水率（质量）/%		泊松比（5%应变时）	0.37
24 h，22℃	0.30	悬臂梁冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	
平衡，22℃	0.62	缺口，6.35 mm，22℃	64
平衡，100℃	0.85	缺口，3.18 mm，22℃	69
拉伸强度/MPa	70.3	缺口，3.18 mm，-4.4℃	64
拉伸弹性模量/GPa	2.48	无缺口，3.18 mm	>3 200
断裂伸长率/%	50~100	洛氏硬度	M69，R120

表2.4-2　聚砜与其他几种工程塑料蠕变性能比较

名称	温度/℃	载荷/MPa	时间/h	总形变/%
聚砜	150	6.9	6 000	1.5
聚砜	100	25.6	6 000	<1.5
聚砜	100	25.6	1 000	1.3
聚砜	23	25.6	1 000	<1.0
聚碳酸酯	23	25.6	1 000	2.0
耐热ABS	23	25.6	1 000	>2.0
聚甲醛	23	25.6	1 000	2.3

2）热性能　聚砜能在-100~150℃内长期使用，它的玻璃化转变温度为190℃，在1.82 MPa负荷下的热变形温度为175℃，是耐热性优良的非结晶性工程塑料。聚砜的低温性能优异，在-100℃仍能保持韧性。这是许多其他工程塑料无法比拟的。

聚砜在高温下的耐热老化性极好，经过150℃、2年的热老化，聚砜的拉伸屈服强度和热变形温度反而有所提高；抗冲强度仍能保持55%。

聚砜树脂具有优良的热稳定性和耐热氧老化性。在热湿条件下，聚砜也有良好的尺寸稳定性（表2.4-3）。因此，在热水或水蒸气环境中可以放心地使用。表2.4-4列举了聚砜的热性能。

表2.4-3　聚砜在热湿条件下的尺寸变化

条件	质量变化/%	尺寸变化/%
22℃，50%相对湿度，28 d	+0.23	<0.1
22℃，水中28 d	+0.62	<0.1
100℃，水中7 d	+0.85	+0.1
150℃空气中和60℃水中各4 h为一周期，经10周期后，再经150℃空气中25 h	-0.03	-0.1
150℃空气中28 d	-0.10	-0.1

3）电性能　聚砜在宽广的温度和频率范围内具有优良的电性能，即使在水中或190℃下，仍能保持良好的介电性能，表2.4-5列举了聚砜的电性能。

表 2.4-4 聚砜的热性能

项目	数值	项目	数值
玻璃化转变温度/℃	190	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.26
热变形温度/℃		维卡软化点/℃	188
1.82 MPa	175	最高使用温度/℃	150~175
0.45 MPa	181	长期(1年以上)使用温度/℃	-100~150
脆化温度/℃	-101	马丁耐热温度/℃	156
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	5.6		

表 2.4-5 聚砜的电性能

项目	22℃，52%RH	50℃，浸入水中48 h后	177℃
介电常数			
60 Hz	3.15	3.31	3.11
10^3 Hz	3.14	3.29	3.09
10^6 Hz	3.10	3.23	3.07
10^9 Hz	3.00		3.00
介质损耗因素			
60 Hz	0.001 1	0.000 8	0.003 9
10^3 Hz	0.001 3	0.001 2	0.001 4
10^6 Hz	0.003 0	0.007 3	0.001 2
10^9 Hz	0.004 0		0.000 8
表面电阻率/Ω	3×10^{16}		
体积电阻率/Ω·cm	5×10^{16}		
耐电弧性/s			
钨电极	60		
不锈钢电极	22		
介电强度(短时)/kV·mm^{-1}			
厚3.302 mm	17	15（22℃水中）	
厚0.254 mm	87		
厚0.025 mm	295		

4）耐化学药品性　聚砜化学稳定性较好，除氧化性酸（如浓硫酸、浓硝酸等）和某些极性溶剂（如卤代烃、酮类、芳香烃等）外，对其他试剂都表现出较高的稳定性。表2.4-6示出了聚砜的耐化学药品性。

表 2.4-6 聚砜的耐化学药品性

名称	浸泡76 h质量变化/%	浸泡173 h质量变化/%
浓硝酸	+3.64	+6.51
50%硝酸	+0.66	+0.84
浓硫酸	-54.6	溶解
50%硫酸	+0.11	+0.10
浓盐酸	+0.75	+0.99
50%盐酸	+0.42	+0.66
冰醋酸	+0.52	+1.04
0.5%氢氧化钠	+0.17	+0.19
合成洗涤剂	+0.73	+0.81
苯	大部分溶解	完全溶解
丙酮	部分溶解或溶胀	溶解
氯化烃	溶解	溶解
煤油	+0.11	+0.16
汽油	+0.22	+0.34
真空泵油	+0.26	+0.26

聚砜不发生水解，但在高温及载荷下，水能促进其应力开裂。聚砜在水中使用的极限应力见表2.4-7。

表 2.4-7 聚砜在水中的最大工作应力

水温/℃	最大工作应力/MPa	
	静载荷	间歇载荷
23	20.7	24.1
60	10.3	13.8
82	3.4	6.9
100	0	3.4

此外，聚砜还具有较好的抗紫外线照射的能力。经0.26×10^5 C/kg剂量照射200 h后，其外观、刚性及电性能均无变化；经1.3×10^5 C/kg剂量的钴60射线照射200 h后，外观变红，发脆，易折断，但电性能变化不大。

（2）技术标准

表2.4-8列出了上海曙光化工厂聚砜树脂的企业标准的技术指标。

表 2.4-8 聚砜树脂企业标准的技术指标

项目	S-100（本色）		S-110、S-140、S-170、S-180（着色）		S-210、S-215（增强）	
	一级品	合格品	一级品	合格品	一级品	合格品
密度/g·cm^{-3}	1.21~1.27	1.21~1.27	1.19~1.36	1.19~1.36	1.40~1.62	1.40~1.62
收缩率/%	0.5~0.9	0.5~0.9			0.3~0.5	0.3~0.5
冲击韧度（无缺口）/kJ·m^{-2}	≥360		≥196		≥686	
弯曲强度/MPa	≥118	≥108	≥118	≥108	≥127	≥117
拉伸强度/MPa	≥49	≥49	≥49	≥49	≥49	≥49
热变形温度（1.82 MPa）/℃	≥150	≥150	≥150	≥150	≥150	≥150
介电强度/kV·mm^{-1}	≥15	≥15	≥15	≥15	≥15	≥15
体积电阻率/Ω·cm	$\geq1\times10^{16}$	$\geq1\times10^{16}$	$\geq1\times10^{16}$	$\geq1\times10^{16}$	$\geq1\times10^{16}$	$\geq1\times10^{16}$

（3）成形加工

1）成形特性　聚砜可用一般热塑性塑料的方法成形加工，但成形温度较高，而且在成形前物料必须进行预干燥（121℃，5h），使其含水量降到0.05%以下。对短期的成形操作，应采用密闭料筒；对长期的成形操作，应采用能在121℃干燥的除湿料筒。

聚砜的熔体黏度与剪切速率关系不大，但对温度变化十分敏感，聚砜的熔体黏度及流动性可以通过温度的调节来进行控制。这一成形特性优点是流动时的分子取向对制品的物理性能影响很小，并能减少挤出成形和吹塑成形时的脱模膨胀，从而有利于控制吹塑型坯的尺寸及挤出制品形状的大小。在312~426℃范围内，每升高10℃，就会使聚砜的熔体黏度下降一半。

聚砜的流动特性类似于聚碳酸酯，在成形设备中保温0.5h甚至更长时间，对其流动性并无严重的影响，可见聚砜在成形温度下的熔融稳定性十分优良。

2）注射成形　聚砜注射成形可采用柱塞式或螺杆式注射机，其中又以螺杆式为好，其优点是加热均匀，成形周期短，在料筒中的压力损失小，可成形形状复杂的制品。

注射时，仅以硬脂酸锌擦拭模具即可。模具通常采用钢材镀铬。聚砜的成形收缩率约为 0.7%，因此在模具设计时应充分加以考虑。由于聚砜熔体的黏度较高，因此所设计的模具必须保持最小的流动阻力，如主流道、分流道和浇口应该尽量短而粗些。聚砜对缺口敏感，故要避免尖角。较大的半径和平边能减少缺口效应而提高制品的强度。

为减少聚砜制品的残留应力，可对制品进行热处理。热处理的条件为 150℃、5h 或 160℃、3h。

聚砜注射成形的工艺条件见表 2.4-9 所示。

表 2.4-9　聚砜注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		注射压力/MPa	100～160
后部	320～340	保持压力/MPa	30～100
中部	350～370	螺杆背压/MPa	5～20
前部	340～360	螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	50～100
喷嘴温度/℃	320～340	成形周期/s	30～60
模具温度/℃	80～150		

3）挤出成形　聚砜采用挤出成形法可加工成各种管、棒、板、薄片及薄膜和电线被覆等。挤出成形所需温度一般为 300～360℃，但在成形薄膜和电线被覆时则应更高些。

聚砜挤出成形时螺杆长径比一般为 20 左右，压缩比为 2.5～3.5。在挤出成形时，聚砜的线胀系数较小，应力松弛较快。制品取向度小，所以应使挤出头中间的空隙略大于制品的厚度。聚砜的玻璃化转变温度较高，在挤出成形时，为避免变形和产生内应力，牵引温度应控制在 150℃以上。表 2.4-10 列举了聚砜挤出成形的工艺条件。

表 2.4-10　聚砜挤出成形工艺条件

项目	板材	薄膜	管材
螺杆直径/mm	114	63.5	63.5
长径比	20	28	16
压缩比	3.0	4.0	3.6
料筒温度/℃			
后部	302	390	
中部	315～332	342～357	302
前部	332	357	302
机头温度/℃	332	343	302
螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	25	27	15
牵引温度/℃	177～193	166	

4）吹塑成形　聚砜可采用吹塑成形法制备中空容器。能达到聚砜的熔融加工温度（300～360℃）的一般吹塑成形机，都能吹塑聚砜制品。对螺杆的构型设计十分重要，采用低压缩比（2.0～2.5）可望获得最佳效果。吹塑成形的端头模具应呈流线型，以使物料均匀熔融。模具温度一般为 71～93℃，吹塑压力为 1.0～2.0 MPa。吹塑的聚砜制品具有良好的表面光泽性。

5）二次加工

① 黏结　聚砜片材或零件可采用热熔或溶剂溶接法进行黏结。热熔温度为 370℃。溶接时采用溶有 5%聚砜的二氯甲烷作为溶剂，黏结压力为 0.5 MPa。

② 电镀　聚砜可用无电解电镀法进行电镀。涂层剥离强度可达 7 N/cm。电镀制品必须退火。

③ 机械加工　聚砜能用一般加工金属的工具方便地进行加工。它的软化点高达 205℃，能够进行高速切削。

（4）应用领域

1）电子电器　用于制造各种精密的小型电子元件，如电子连接器、继电器、开关、绝缘电刷、电视元件、转向元件、线圈骨架、整流器插座、示波器振子接触器、CD 光敏感元件、印制线路板等。还用于制造各种电器设备的壳体和支架，如电钻、电池组的外壳，集成电路支架，蓄电池箱，示波器的套管和线圈架，以及配电盘等。可用于制造高频电子食品加热器用容器、照明器材和咖啡壶等。还用作电容器薄膜和电线电缆涂层等。

2）机械　聚砜主要用作机械设备的零部件，如电动机罩、转向柱轴环、齿轮、泵体以及各种阀门等。各种精密机械的零部件，有钟表的外壳和内部零件，复印机零件及照相机零件等。另外，还被大量用来制造食品机械的零部件和过滤器，如炊具、食品制造和传送设备零件、乳品传送装置零件、肉类加工机械的零部件、流量计外壳、阀门和水管接头等。

3）医疗器材　医疗器材有防毒面具、手动人口呼吸器、鼻用吸入器、灭菌器皿、接触眼镜片的消毒箱、齿科用器械、内视镜零件、人工心脏瓣膜、研究用注入器等。

4）交通运输和宇航　汽车上的护板、分速器盖、仪表盘、风扇罩和汽车上的一些铸件、垫圈等。另外，聚砜还用于制造汽车、轮船、飞机上一些电器零件，如自动熔断器、触发器轮子和蓄电池槽等。可用聚砜复合材料制造宇航员面盔和宇航服。

5）膜分离技术　已广泛用于海水淡化、气体分离、污水处理、超纯水制备等技术领域。

1.2　聚芳砜

（1）性能　与双酚 A 型聚砜相比，聚芳砜（polyarylsulfone）相对密度稍大，吸湿性大，熔体黏度高，力学性能相近，但耐热性要高得多。表 2.4-11 列出了 Astrel360 聚芳砜的性能。

表 2.4-11　Astrel360 聚芳砜的性能

项目	数值	项目	数值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.36	悬臂梁冲击强度(缺口)/$J\cdot m^{-1}$	106～212
外观	透明	热导率/W·（m·K）$^{-1}$	0.19
吸水率(23℃,24 h)/%	1.4	线胀系数/$\times 10^{-5}$℃$^{-1}$	4.7
拉伸强度/MPa	90	成膜收缩/$m\cdot m^{-1}$	0.008
拉伸弹性模量/GPa	2.55	玻璃化转变温度/℃	290
断裂伸长率/%	10	热变形温度（1.82 MPa）/℃	274
弯曲强度/MPa	119	介电常数（60 Hz）	3.92
弯曲弹性模量/GPa	2.72	介质损耗因素（60 Hz）	0.003 0
压缩强度/MPa	123	体积电阻率/Ω·cm	3.2×10^{16}
压缩弹性模量/GPa	2.35	表面电阻率/Ω	6.2×10^{15}
洛氏硬度（M）	110	介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	13.8

聚芳砜的性能具有如下特点。

1）耐高低温性能优异　聚芳砜的长期使用温度 260℃，也能在 310℃下短期使用。耐低温达 -240℃，在 -190℃的伸长率仍保持 6%，-200℃下的抗弯强度保持在 70 MPa 左右。表 2.4-12 示出了 Astrel360 在 24℃和 260℃时部分力学性能对比。

表 2.4-12　Astrel360 聚芳砜在 24℃和 260℃时部分力学性能对比

项目	数值	
	24℃	260℃
拉伸强度/MPa	90	28
弯曲强度/MPa	119	61
压缩强度/MPa	123	82

2）耐热老化性能突出　聚芳砜耐热老化性能极为突出，在 300℃、1 000h，260℃、2 000h，200℃、4 000h，抗拉强度无变化，耐热老化性能优于耐热性优异的聚酰亚胺。

3）电绝缘性能优良　聚芳砜在超低温（－240℃）和高温（260℃）下均能保持良好的电性能。在 260℃下长期使用时，其介电损耗角正切变化极小。湿度对聚芳砜的电性能影响不大。

4）耐化学药品性能优良　聚芳砜耐酸、碱、盐溶液性能良好，不受燃料油、烃油、硅油、氟里昂等的侵蚀。它还能耐常用工业溶剂，但会溶于某些极性溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、N－甲基吡咯烷酮等。此外，聚芳砜耐水解性能优良。聚芳砜在 150℃饱和水蒸气中暴露 1 000h，拉伸强度没有变化。

（2）成形加工

Astrel360 聚芳砜的熔体黏度高，流动性较差。例如，在 371℃时其熔体黏度为 30 kPa·s，熔融指数为 1.5～2.0 g/10 min，而在同样条件下的双酚 A 型聚砜分别为 0.6 kPa·s和 7 g/10min。它的高黏度和对剪切力不敏感，使其加工变得较为困难，从而在一定程度上限制了它的发展，但仍能在一般热塑性塑料的加工设备上成形。

1）注射成形　聚芳砜注射成形时的预干燥条件较为苛刻，它需在 150℃、10～16h，200℃、6h，或者 260℃、3h 才能达到要求。聚芳砜注射成形大多采用螺杆式注射机。表 2.4-13 为聚芳砜注射成形参考条件。

表 2.4-13　聚芳砜注射成形参考条件

项目	数值
料筒温度/℃	316～413
模具温度/℃	232～260
注射压力/MPa	137.3～274.6
成形周期/s	15～40 s（取决于制品的几何形状）

2）挤出成形　挤出成形条件如表 2.4-14 所示。

表 2.4-14　聚芳砜挤出成形参考条件

项目		数值
挤出机温度	后部	232～260
	中部	260～316
	前部	316～343
型模温度/℃		343
螺杆转速/r·min⁻¹		29～90

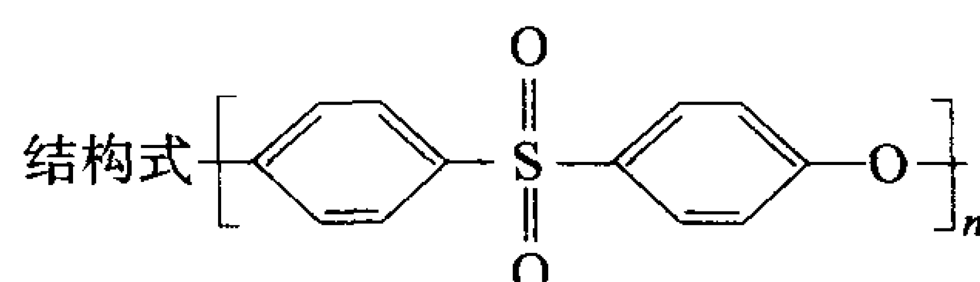
3）压制成形　聚芳砜经压制成形可以制成玻璃布层压板。将聚芳砜配制成 20%的二甲基甲酰胺溶液，用浸胶机，将树脂浸涂在玻璃布上，然后将浸胶玻璃布预烘干，最后用液压机在370～380℃和 7～14 MPa 下压制成形即得制品。

4）流延成形　Astrel380 适用于通过流延成形制成薄膜。经溶液缩聚法制得的固体含量约为 40%的 Astrel380 硝基苯溶液，用二甲基甲酰胺或 N－甲基吡咯烷酮稀释到固体含量为 20%，在高温流延机上直接成膜，成膜温度 200～250℃，或将经过沉淀、洗涤、干燥制得的固体聚合物配制成 20%的溶液再成膜。

（3）应用领域

聚芳砜耐热等级高，电绝缘性能优良。在电子电器工业上用于制作印制线路板、线圈架、接线柱、电线电缆涂层和连接器用绝缘体等，也用于制造微型电容器及配制结构型胶粘剂。

1.3　聚醚砜



（1）性能

聚醚砜（PES）的分子结构中既不含热稳定性较差的脂肪烃链节，又不含刚性大的联苯链节，而是由砜基、醚键和亚苯基组成。砜基和亚苯基能赋予其耐热性和优良的力学性能；醚键使聚合物链段在熔融状态时具有良好的流动性，易于成形加工；在对苯撑结构上交替连接砜基和醚基能得到非结晶性的聚合物。聚醚砜问世后被人们誉为是第一个综合了高热变形温度、高抗冲强度和优良成形性的工程塑料。

1）物理力学性能　聚醚砜为非结晶性树脂，具有在较宽的温度范围内保持稳定的力学性能的特点。聚醚砜在 100℃下的弹性模量在所有热塑性工程塑料中是最高的。聚醚砜的耐蠕变性能突出。聚醚砜的抗冲强度，在无缺口的情况下，具有与聚碳酸酯同等的水平。但在有缺口的情况下，缺口半径对抗冲强度影响很大，缺口半径越小，抗冲强度越低。因此，聚醚砜的制品应尽量避免锐角缺口。聚醚砜的尺寸稳定性好，成形收缩率小，仅为 0.6%左右。另外，它的线膨胀系数小，能在－100～225℃内保持稳定。表 2.4-15 列举了 ICI 公司 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的物理力学性能。

表 2.4-15　Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的物理力学性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm⁻³	1.37	拉伸弹性模量/GPa	2.55
折射率（n_D^{25}）	1.65	弯曲强度/MPa	132.0
吸水率(23℃,24 h)/%	0.43	弯曲弹性模量/GPa	2.65
成形收缩率/%	0.60	压缩强度/MPa	110.0
拉伸强度/MPa	86.0	悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m⁻¹	87.0
断裂伸长率/%	40～80	洛氏硬度（M）	98

2）热性能和阻燃性　聚醚砜具有优异的耐热性，其长期使用温度为 180℃，在 1.82 MPa 负荷下的热变形温度为 203℃。随着热老化时间的推移，聚醚砜分子由于受热而自由体积减小，整个分子结构变得更为紧密，因而强度反而略有提高，以后又逐渐趋于平稳。

聚醚砜属自熄性材料，如用 0.5 mm 厚的薄片，按 UL94 标准进行测试，被确认为 V－0 级。此外，其燃烧发烟量很低，为聚四氟乙烯的 1/2，聚碳酸酯和聚砜的 1/4。其氧指数为 38%，在塑料领域中属较高水平。表 2.4-16 列举了 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的热性能和阻燃性。

3）电性能和耐辐射性能　聚醚砜在 20℃时，频率从 60～10^6 Hz，介电常数均保持在 3.5 左右；频率在 60 Hz 时，温度从 20℃到 150℃，其介电损耗角正切变化不大，均保持在 0.001 左右，另外，聚醚砜即使在 200℃下体积电阻率为 10^{13} Ω·cm。表 2.4-17 列举了 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的电性能。

表 2.4-16 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的热性能和阻燃性

项目	数值	项目	数值
比热容/J·(kg·K)$^{-1}$	1.09×10^3	热变形温度(1.82 MPa)/℃	203
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.18	长期使用温度/℃	180
线胀系数/10^{-5}K^{-1}	5.5	阻燃性(0.5 mm 厚,UL94)	V-0
玻璃化转变温度/℃	225	氧指数(1.6 mm 厚)/%	38

表 2.4-17 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的电性能

项目		数值	项目	数值
介电常数(20℃,60~10^6 Hz)		3.5	表面电阻率/Ω	3×10^{16}
介质损耗因素	20℃,60 Hz	0.001 0	体积电阻率/Ω·cm	5×10^{16}
	20℃,10^3 Hz	0.003 5	耐电弧性/s	70
	20℃,10^6 Hz	0.006 0	介电强度,kV·mm^{-1}	16

聚醚砜对 X 射线、β射线和γ射线都具有较强的抵抗能力。表 2.4-18 示出了γ射线的剂量对聚醚砜拉伸强度的影响。由表中可知,聚醚砜经 2.5MGy 剂量的γ射线照射后,其拉伸强度仍能保持初始值的 85%以上。

表 2.4-18 不同剂量γ射线对聚醚砜拉伸强度的影响

剂量/MGy	拉伸强度/MPa	剂量/MGy	拉伸强度/MPa
0	80.4	2.0	74.5
0.5	81.4	2.5	73.5
1.0	76.5		

4) 耐化学药品性 聚醚砜耐化学药品性能较好,除了强极性的有机溶剂、浓硫酸和浓硝酸等强氧化性酸外,能抵抗大多数化学试剂的侵蚀。表 2.4-19 列出了聚醚砜的耐化学药品性能。聚醚砜还具有优良的耐水、耐热水和耐水蒸气性能。在 23℃水中,由于水的增塑作用而使拉伸强度稍有下降;而在 100℃水中,由于自由体积的减小与增塑作用同时并存,初期强度有所提高,以后又稍有下降。

表 2.4-19 聚醚砜的耐化学药品性能

化学药品名称	影响情况	化学药品名称	影响情况
氨水或氨气	A	苯	A
50%氢氧化钠	A	二甲苯	B
50%氢氧化钾	A	环己烷	A
10%盐酸	A	三氯乙烷	C
浓盐酸	A	丙酮	C
10%硝酸	A	环己酮	A
浓硝酸	C	安息香酸	A
10%硫酸	A	草酸	A
浓硫酸	C	甲醇	A
硼酸	A	苯酚	C
双氧水	A	石油醚	A
硫化氢	A	乙二醇乙醚	A

注:A 为无影响,20℃下不吸收;B 为有轻微影响,并有少量吸收和膨胀;C 为影响大,不能在此环境中使用。

(2) 技术标准

表 2.4-20 列出了武汉化工原料厂聚醚砜企业标准的技术指标。

(3) 成形加工

聚醚砜树脂属非结晶性热塑性树脂,具有良好的成形性能,可采用通用方法成形,一般以注射和挤出成形为主。此外,成形后的产品也可用切削、超声波熔接等进行二次加工。

1) 注射成形 因聚醚砜具有吸湿性,所以成形前必须进行预干燥。预干燥的条件为 160℃、3 h。预干燥不充分时,制品表面往往会产生银纹或毛边。

表 2.4-20 武汉化工原料厂聚醚砜企业标准的技术指标

项目	数值	项目	树脂
密度/g·cm^{-3}	≤1.35	布氏硬度/MPa	117.6~137.2
拉伸强度/MPa	≥83.4	马丁耐热/℃	≥170
相对伸长率/%	≥10.0	体积电阻率/Ω·cm	≥1×10^{16}
弯曲强度/MPa	≥127.0	介电强度/kV·mm^{-1}	≥15
压缩强度/MPa	≥96.1	介电常数(10^6 Hz)	≤3.1
冲击韧度/kJ·m^{-2}		介质损耗因数(10^6 Hz)	≤3×10^{-3}
无缺口	≥118.0	成形收缩率/%	0.6~0.8
缺口	≥12.7		

聚醚砜属于牛顿型流体,其流变性能类似聚碳酸酯,亦即熔体黏度对温度的依存性较大,因而提高温度是增加熔体流动性的有效措施。根据聚醚砜的熔融温度和热稳定性,料筒温度控制在 330~360℃。超过 400℃,树脂开始炭化。

模具温度过低,残留应力大,制品会出现翘曲或开裂;模具温度过高,制品取出时易变形,合适的模具温度范围为 110~150℃。一般注射压力大于 100 MPa 即可,但对于薄壁制品,注射压力需提高至 140 MPa 以上。聚醚砜为高黏度树脂,为避免过高的剪切热烧焦树脂,螺杆转速不宜过快,一般采用低速或中速进行注射成形。

表 2.4-21 列出了 Victrex 聚醚砜注射成形工艺条件。

表 2.4-21 Victrex 聚醚砜注射成形工艺条件

项目	4100 G(通用品级)	4800 G(高抗冲品级)
料筒温度/℃		
后部	300~330	310~340
前部	330~360	340~370
喷嘴温度/℃	330~360	340~370
模具温度/℃	110~130	120~140
注射压力/MPa	100~140	100~140
保持压力/MPa	50~70	50~70
螺杆背压/MPa	5~10	5~10
螺杆转速/r·min^{-1}	50~60	50~60
成形周期/s	20~40	20~40

2) 挤出成形 如前所述,聚醚砜的流变性能和聚碳酸酯相似,在挤出成形时可以参照聚碳酸酯的成形条件,但成形温度要比聚碳酸酯高。

挤出机以单螺杆形式为好。螺杆的长径比必须大于 20,否则不能得到均匀的熔融物,如果螺杆过长,扭矩将变大,树脂容易过热。所以一般取长径比为 24。作为螺杆的形状,以选用沟槽浅的用于聚乙烯、聚氯乙烯成形的挤出机类型为宜。压缩比以取 2.5~3.0 为宜。

聚醚砜通用品级的挤出温度如下:加料段 180℃;压缩段 330℃;机头 330~350℃。

此外,聚醚砜还可通过挤出成形或流延成形法制成薄膜,成膜后还可以在拉伸机上进行单轴或双轴拉伸,以提高其性能。

(4) 应用领域

1) 电子电器 可作为 F-H 级绝缘材料用于制造各种耐高温线圈支架、电器开关、接线柱、线圈绕线管、熔断器、接插件和高周波继电器箱等;在电子设备和仪器仪表上,可制作印制电路板和集成电路板等。线圈绕线管目前已

大量采用注射级聚醚砜来代替。聚醚砜薄膜除用作电子电器设备的绝缘材料外，还用作载波带、磁带和扬声器零件等。

2）机械　活塞环、齿轮、轴承保持架、热水测量表、机械摇柄、齿轮泵壳体、防水表外壳和叶轮等。用聚醚砜制造的热水测量表，广泛用于工厂热排水管道和暖气系统。

3）交通运输　汽车上的齿轮箱的滚珠轴承保持架、前照灯反射器、制动器轴用衬套、点火噪声消除器、发动机齿轮、汽化器线圈绕线管、止推环，以及飞机热空气导管和窗框等均可用聚醚砜制造。聚醚砜浸渍玻璃布成形制造的飞机热空气导管。可用于制作客机的舱内装饰品。

4）医疗器具　接触透镜杀菌容器、防毒面具零件、齿科用钻头柄、齿科用反射镜支架、氧气罩、人工呼吸器、血压检查管、外科容器、注射器等。

5）分离膜　超过滤膜、反渗透膜等分离膜。用于医疗、食品和半导体等领域。

6）其他　聚醚砜还用作食品、药品等的包装材料。聚醚砜制造的胶黏剂，可用于要求热成形和热封粘接等领域；聚醚砜制造的涂料，对铝、铁等金属表面有良好的粘接力。

1.4 改性聚砜类树脂

为了改进未改性聚砜类树脂性能的某些不足，拓宽应用范围，聚砜类树脂的生产公司进行了深入的研究开发工作，纷纷推出一系列改性聚砜类树脂，许多品种已商品化。主要品种有：玻璃纤维增强聚砜、阻燃聚砜、玻璃纤维增强聚醚砜、聚醚砜复合材料及聚砜类树脂合金等。

（1）玻璃纤维增强聚砜

聚砜通过玻璃纤维增强，可在较大程度上提高其尺寸稳定性、强度、模量、阻燃性、耐疲劳性和耐蠕变性。通过加入玻璃纤维，可将聚砜原先已很小的成形收缩率可从0.7%降到0.2%；线膨胀系数可从 5.6×10^{-5}/℃降到 2.5×10^{-5}/℃，从而使聚砜制品的尺寸稳定性接近金属材料的水平。

随着玻璃纤维含量的增加，聚砜的抗拉强度和弯曲弹性模量都有较大幅度的提高。30%玻璃纤维增强聚砜与未增强聚砜相比，最大疲劳破坏应力可提高2～3倍，而蠕变量却仅为未增强聚砜的1/3～1/5。但是，玻璃纤维的加入，会使聚砜的脆性增加，断裂伸长率大幅度降低。

与未增强聚砜相比，30%玻璃纤维增强聚砜的热变形温度可从175℃提高到181℃；阻燃性可从UL94 HB级提高到V－0级；电性能则变化不大。表2.4-22列出了玻璃纤维增强聚砜 Udel GF-120和GF－130的性能。

玻璃纤维增强聚砜可采用注射、挤出等方法成形加工。注射成形温度较高，一般为350～390℃，模具温度为100～150℃，成形周期比未增强聚砜缩短25%～35%。

玻璃纤维增强聚砜主要用于制造强度、耐热性或尺寸稳定性有更高要求的机械设备的零部件，如代替金属用于制造汽车的挡泥板、外罩等结构件，自来水管道系统的零部件等。

（2）阻燃聚砜

聚砜的阻燃性能不够理想，按照UL94标准，通用品级聚砜仅为HB级。为提高聚砜的阻燃性能，可在其合成工序或加工工序加入各种阻燃剂，常用的阻燃剂有溴化合物、三氧化二锑等。例如，在100份聚砜树脂中加入4～14份六溴二苯醚与1.5～4份三氧化二锑，经熔融造粒制得的树脂，氧指数可达38%～40%，阻燃性上升为UL94 V－0级。又如，在聚砜中加入0.5%相对分子质量为5 000的溴化聚苯醚和少量稳定剂。可得到阻燃性为V－0级的透明材料。

表2.4-23列出了阻燃级聚砜 Udel P－1720的性能，并和通用注射级P－1700的性能进行了对比。

表 2.4-22　玻璃纤维增强聚砜的性能

项目	Udel GF－120（20%玻璃纤维缩增强）	Udel GF－130（30%玻璃纤维增强）
密度/g·cm⁻³	1.40	1.49
吸水率（23℃，24 h）/%		0.30
成形收缩率/%	0.3	0.2
拉伸强度/MPa	96.0	107.8
伸长率（屈服）/%	3.0	2.0
拉伸弹性模量/GPa	5.19	7.35
弯曲强度/MPa	148.0	153.9
弯曲弹性模量/GPa	5.49	7.55
洛氏硬度（M）	78	85
悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m⁻¹	71	76
热变形温度（1.82 MPa）/℃	180	181
阻燃性（UL94）		V－0
介电强度/kV·mm⁻¹	19	19
介电常数（10^3 Hz）	3.5	3.7
介质损耗因数（10^3 Hz）	0.005	0.004
体积电阻率/Ω·cm	5×10^{16}	5×10^{16}

表 2.4-23　阻燃级聚砜的性能

项目	Udel P－1700（通用注射级）	Udel P－1720（阻燃级）
密度/g·cm⁻³	1.24	1.25
吸水率（23℃，24 h）/%	0.30	0.30
成形收缩率/%	0.70	0.70
拉伸强度/MPa	70.6	68.6
断裂伸长率/%	50～100	50～100
拉伸弹性模量/GPa	2.45	2.45
弯曲强度/MPa	105.8	105.8
弯曲弹性模量/GPa	2.65	2.65
洛氏硬度（R）	M69，R120	M69，R120
悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m⁻¹	71	65
热变形温度（1.82 MPa）/℃	174	174
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	5.6	5.6
阻燃性（UL94）	HB	V－0
介电强度/kV·mm⁻¹	17	15
介电常数（10^3 Hz）	3.1	3.2
介质损耗因素（10^3 Hz）	0.001 5	0.001 3
体积电阻率/Ω·cm	5×10^{16}	5×10^{16}

（3）玻璃纤维增强聚醚砜

玻璃纤维增强聚醚砜，在宽广的温度范围内具有很高的拉伸强度和弯曲弹性模量。它的抗冲强度没有明显提高，伸长率则有所下降，脆性增加。但与热固性塑料相比，仍有好得多的挠曲性。

玻璃纤维增强聚醚砜耐蠕变性能优异，其耐蠕变性随玻璃纤维含量的增加而提高。

非结晶性塑料与结晶性塑料相比，耐磨性通常较差，但聚醚砜经玻璃纤维增强后，耐磨性得到很大提高。如表2.4-24所示，玻璃纤维增强聚醚砜的磨损量仅为未增强的1/10左右，而且比结晶性工程塑料尼龙66的磨损量还小。

聚醚砜的热变形温度为203℃（负荷1.82 MPa），长期使用温度为180℃；30%玻璃纤维增强的聚醚砜，热变形温度可提高到216℃（负荷1.82 MPa），长期使用温度可达200℃。

表 2.4-24 各类聚醚砜及尼龙 66 磨损量对比

名称	磨耗量/g	名称	磨耗量/g
聚醚砜	0.013 9	30%玻纤增强聚醚砜	0.001 0
20%玻纤增强聚醚砜	0.001 5	尼龙 66	0.003 8

注：试验条件为线速度 69 m/min，负荷 0.5 MPa，时间 60 min。

聚砜类工程塑料具有优良的耐热水性和耐水蒸气性，玻璃纤维增强聚醚砜的耐热水性和耐水蒸气性更为突出。如表 2.4-25 所示，在 90℃的热水中，当负荷为 28.2 MPa 时，未增强聚醚砜 19h 即发生开裂，而 30%玻璃纤维增强聚醚砜经 1 000 h 也不发生开裂。

表 2.4-25 聚醚砜在负荷下的耐热水性（90℃热水）

名称	负荷下的开裂时间/h		
	28.2 MPa	35.2 MPa	42.2 MPa
30%玻璃纤维增强聚醚砜	>1 000	>732	26
30%玻璃纤维增强聚砜	>1 367	>497	16
未增强聚醚砜	19		
40%玻璃纤维增强聚苯硫醚	130	87	

聚醚砜在宽广的温度范围内还具有优良的尺寸稳定性和低成形收缩率，玻璃纤维增强聚醚砜的尺寸稳定性和成形收缩率，比未增强聚醚砜更为优异（表 2.4-26）。

表 2.4-26 玻纤增强聚醚砜的尺寸稳定性

项目	未增强	20%玻璃纤维增强	30%玻璃纤维增强
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	5.5	2.6	2.3
吸水引起的尺寸变化(65%RH,平衡状态)/%	0.15	0.12	0.10
成形收缩率/%			
流动方向	0.6~0.7	0.2~0.3	0.1~0.2
垂直方向	0.6~0.7	0.3~0.5	0.3~0.5

玻璃纤维增强聚醚砜的成形加工方法与聚醚砜基本相同，但在注射成形时，注射压力稍高于后者，成形工艺条件见表 2.4-27。

表 2.4-27 玻璃纤维增强聚醚砜注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃ 后部	310~340	保持压力/MPa	60~80
前部	340~370	螺杆背压/MPa	5~10
喷嘴温度/℃	340~370	螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	30~50
模具温度/℃	120~150	成形周期/s	20~40
注射压力/MPa	120~160		

玻璃纤维增强聚醚砜主要用于对尺寸精度、强度、刚性、耐热性和阻燃性等有更高要求的电子电器零部件，如熔断器开关、集成电路支架和插座等。

(4) 聚醚砜复合材料

近年来，聚醚砜复合材料发展较快。这种复合材料的制造方法主要有如下两种：

1) 由聚醚砜与玻璃纤维或碳纤维复合；

2) 在聚醚砜中填充碳酸钙、二氧化硅、玻璃球、高岭土、二氧化钛等无机填料。

聚醚砜与碳纤维制成的复合材料，具有密度小、强度高、耐磨、耐候、耐燃、发烟量小等特点，广泛用于飞机、宇航、运输车辆和机械工业等领域。车辆和飞机的内装材料、热空气导管、各种齿轮、轴承保持架及其他机械零部件等。用无机填料制得的聚醚砜复合材料具有优异的耐热性，使用温度可达 220℃以上，可加工成各种炊具。表 2.4-28 列出了日本三井东压化学公司生产的聚醚砜复合材料性能。其中 EXS-1 为碳纤维增强的聚醚砜复合材料；SCF-4030 为使用碳纤维和其他无机填料的聚醚砜复合材料。

表 2.4-28 聚醚砜复合材料的性能

项目	EXS-1	SCF-4030
拉伸强度/MPa	148.0	112.7
拉伸弹性模量/GPa	5.59	
断裂伸长率/%	13	7
弯曲强度/MPa	220.5	175.4
弯曲弹性模量/GPa	13.23	10.19
悬臂梁冲击强度（缺口）/$J\cdot m^{-1}$	50	90
热变形温度（1.82 MPa）/℃	218	

1.5 聚砜类树脂合金

在聚砜类树脂中掺混各种聚合物或共聚物而制得合金是改性的主要方法，近年来发展很快。这些合金品种主要有 PSF/ABS、PSF/PBT、PSF/PMMA/ABS、PSF/弹性体、PES/PTFE 和 PES/弹性体等。

(1) PSF/ABS 合金

PSF/ABS 合金是美国 Amoco 公司首先开发成功并已商品化的聚砜系合金之一，商品名称 Mindel A 系列。该合金除具有优良的耐冲击韧性、耐热水、尺寸稳定之外，还具有可电镀特点，即可以采用 ABS 树脂的电镀工艺进行电镀。PSF/ABS 合金已通过美国药物和食品管理机构的认可。

PSF/ABS 合金主要用于医疗及食品工业领域，如制造医疗器材及食品机械零部件等。还适合制造在热水环境中使用的水龙头、配管等。还可用于制造门把手、照明器具等。

表 2.4-29 列出了 Mindel A-670 PSF/ABS 合金的性能。

表 2.4-29 PSF/ABS 合金的性能

项目	Mindel A-670	项目	Mindel A-670
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.13	弯曲弹击性模量/GPa	2.16
吸水率(23℃,24 h),%	0.25	悬臂梁冲击强度(缺口)/$J\cdot m^{-1}$	381
成形收缩率/%	0.7	热变形温度（1.82 MPa）/℃	149
拉伸强度/MPa	50.0	线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	6.5
断裂伸长率/%	75	介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	17
拉伸弹性模量/GPa	2.16	介电常数（10^3 Hz）	3.3
弯曲强度/MPa	82.3	介质损耗因素（10^3 Hz）	0.006

(2) PSF/PBT 合金

PSF/PBT 合金由美国 Amoco 公司开发成功并商品化，商品名称 Mindel B 系列。其特点是兼具非结晶性树脂的低翘曲性和结晶性树脂的耐化学药品性。

PSF/PBT 合金的力学性能和电性能与 30%玻璃纤维增强 PBT 相当，但其成形后的翘曲程度仅为 30%玻璃纤维增强 PBT 的 1/3 左右。对一般溶剂而言，它还显示了优良的耐应力开裂性。

PSF/PBT 合金具有低翘曲率，高介电强度，低介电损耗等特点，在设计用于高周波数或高速回路的电子电器零件时，这些特点是首先应予以考虑的要素。此外，即使在高温和高湿条件下，这些特点也能充分显示出来。近年来，PSF/PBT 合金已用于制造 CD 或 CD-ROM 的光传感器零件。由于解决了翘曲问题，Mindel B-322 已用于制造电器设备的连接器。

表 2.4-30 列出了 Mindel B PSF/PBT 合金的性能。

表 2.4-30 PSF/PBT 合金的性能

项目	Mindel B－232	Mindel B－430
密度/g·cm^{-3}	1.47	1.52
吸水率（23℃，24 h）/%	0.25	0.14
成形收缩率/%	0.3	0.2
拉伸强度/MPa	102.9	121.5
断裂伸长率/%	2.5	2.5
拉伸弹性模量/GPa		8.92
弯曲强度/MPa	158.8	185.2
弯曲弹性模量/GPa	6.86	9.41
悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m^{-1}	54	100
热变形温度（1.82 MPa）/℃	160	166
阻燃性（UL94）	V－0	V－0
介电强度/kV·mm^{-1}	20	
介电常数（10^3 Hz）	3.7	
介质损耗因数（10^3 Hz）	0.003	
体积电阻率/Ω·cm		>10^{15}

（3）PSF/PMMA/ABS 合金

Ucardel P－4174 由美国 Union Carbide 公司开发成功。它是聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯和 ABS 的共混物。这种合金与未改性的双酚 A 型聚砜相比，熔体流动性高 4 倍，可在 260～340℃的温度范围内成形加工，耐溶剂性能明显提高，而且成本下降。但是它的耐热性不及未改性聚砜，一般只能在－143～120℃温度范围内长期使用。

Ucardel P-4174 为白色不透明树脂，相对密度较小（1.20～1.22）。在 121℃ 1 000h 后，仍能保持原来的抗拉强度，但抗冲强度下降 50%。它在 121℃，连续载荷作用下的蠕变量很低。表 2.4-31 列举了 Ucardel P－4174 的性能。

表 2.4-31 PSF/PMMA/ABS 合金的性能

项目	Ucardel P－4174	项目	Ucardel P－4174
密度/g·cm^{-3}	1.20～1.24	对自身	0.20
吸水率（23℃，24 h）/%	0.2～0.3	维卡软化点/℃	160
成形收缩率/%	0.7～0.8	热变形温度（1.82 MPa）/℃	143～150
拉伸强度/MPa	55.4～62.3	介电常数（50%RH，23℃）	
断裂伸长率/%	20～80	60 Hz	3.22
拉伸弹性模量/GPa	2.31～2.45	10^3 Hz	3.18
弯曲强度/MPa	89.7～98.1	10^6 Hz	2.88
弯曲弹性模量/GPa	2.58～2.94	介质损耗因数（50%RH，23℃）	
压缩强度/MPa	78.5	60 Hz	0.009
压缩弹性模量/GPa	2.48	10^3 Hz	0.009
洛氏硬度	L90	10^6 Hz	0.010
静摩擦系数（干态）		体积电阻率（50%RH，23℃）/Ω·cm	1.6×10^{16}
对钢	0.10	耐电弧性/s	66

Ucardel P－4174 还具有优良的耐热水性和耐化学药品性。当载荷为 3.5 MPa 时，它在 93℃热水中浸渍 2 500h，性能无明显下降。表 2.4-32 列举了 Ucardel P－4174 的耐化学药品性。由表可知，Ucardel P－4174 对有机溶剂具有优异的抵抗性。

表 2.4-32 聚砜合金 Ucardel P－4174 的耐化学药品性

化学药品名称	应力/MPa	温度/℃	浸入时间	影响情况
有机溶剂				
丙酮	27.6	23	10 min	无
醋酸乙酯	27.6	23	5 min	无
三氯乙烯	27.6	23	5 min	无
四氯化碳	20.7	23	5 min	无
丁酮	27.6	23	10 min	无
甲苯	27.6	23	5 min	无
四氯乙烯	27.6	23	5 min	无
1，1，1－三氯乙烷	27.6	23	5 min	无
二甲苯	6.9	23	5 min	无
工业洗涤剂				
GF4000	20.7	23	5 min	开裂
Loctite E	20.7	23	5 min	开裂
去污及洗涤助剂				
Ivory Flabes（5%）	27.6	93	24 h	无
Finish（5%）	27.6	93	24 h	无
Cascade（5%）	13.8	93	24 h	无
汽车及飞机燃料				
甲醇	27.6	23	10 min	无
甲醇	27.6	50	1 h	无
乙二醇（防冻及冷却剂）	27.6	93	1 h	无
燃料（Amoco Hi Test）	13.8	23	10 min	无
汽油	20.7	23	10 min	开裂
润滑油（Mobil Oil）	27.6	121	1 h	无

Ucardel P－4174 聚砜合金在成形前必须进行预干燥，以避免制品产生气泡、表面出现花纹。干燥条件为 120℃、3h；或 135℃、2h。它主要采用注射法成形加工。用柱塞式注射机时，注射量应为加料量的 40%～60%，而螺杆式注射机为 30%～75%。料筒温度为 260～315℃，模具温度为 80～93℃。

（4）PSF/弹性体合金

聚砜与乙烯－丙烯酸酯弹性体共混制得的合金，可显著提高聚砜的抗冲击性能，但其刚性和耐热性则有所降低。表 2.4-33 列出了聚砜/乙烯－丙烯酸酯弹性体合金的性能。

表 2.4-33 聚砜/乙烯－丙烯酸酯弹性体合金的性能

组成（聚砜：弹性体）	缺口冲击强度/J·m^{-1}	弯曲弹性模量/GPa	热变形温度（1.82 MPa）/℃
100:0	70	2.6	175
95:5	180	2.5	172
90:10	170	2.3	167
75:25	220	2.1	162
60:40	880	1.5	118

（5）PES/PTFE 合金

由聚醚砜与聚四氟乙烯共混制得的聚合物合金可显著提高聚醚砜的耐摩擦磨损性能。日本住友化学工业公司开发成

功并已商品化的PES 2010F和2020F，就是分别在聚醚砜中共混10%和20%聚四氟乙烯的产物。表2.4-34列举了PES/PTFE合金的摩擦系数，并和聚醚砜进行了比较。表2.4-35列举了PES/PTFE合金的耐磨性，并和聚醚砜及其他工程塑料进行了比较。从表中可知，PES/PTFE合金的耐摩擦磨损性能不但优于聚醚砜和玻璃纤维增强聚醚砜，而且其耐磨损性还优于聚苯硫醚和聚甲醛之类高耐磨性工程塑料。

表2.4-34 PES/PTFE合金的摩擦系数

名称	滑动速度/m·min⁻¹	载荷/MPa 0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
PES 2010F	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	20	0.2	0.2				
PES 2020F	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
	20	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	
未增强聚醚砜	1	0.7	0.6	0.6			
20%玻璃纤维增强聚醚砜	1	0.7	0.6	0.5			
	5	0.5	0.5	0.5			
30%玻璃纤维增强聚醚砜	5	0.8					

表2.4-35 PES/PTFE合金的耐磨性

载荷/MPa	摩擦速度/m·min⁻¹	磨损量/mg PES 2010F	PES 2020F	未增强聚醚砜	30%玻璃纤维增强聚醚砜	聚苯硫醚(R-4)	聚甲醛
0.63	56	2	2	8	5	2	2
	118	2	2	9	6	2	15
	262	3	3	18	18	16	17
1.26	56	2	2	11	15	3	4
	118	2	2	17	18	4	
	262	5	4		18		
1.89	56	2	2	13	16	3	5
	118	2	2				
	262	15	14				

(6) PES/弹性体合金

聚醚砜/乙烯－丙烯酸酯弹性体共混制得的合金，可显著提高聚醚砜的抗冲击性能，而其刚性和耐热性仅略有降低。这种合金的部分性能如表2.4-36所示。

表2.4-36 聚醚砜/乙烯－丙烯酸酯弹性体合金的性能

组成（聚醚砜:弹性体）	缺口冲击强度/J·m⁻¹	弯曲弹性模量/GPa	热变形温度(1.82 MPa)/℃
100:0	87	2.7	203
90:10	150	2.6	194
75:25	200	2.0	189

2 聚酰亚胺

2.1 均苯型聚酰亚胺

结构式

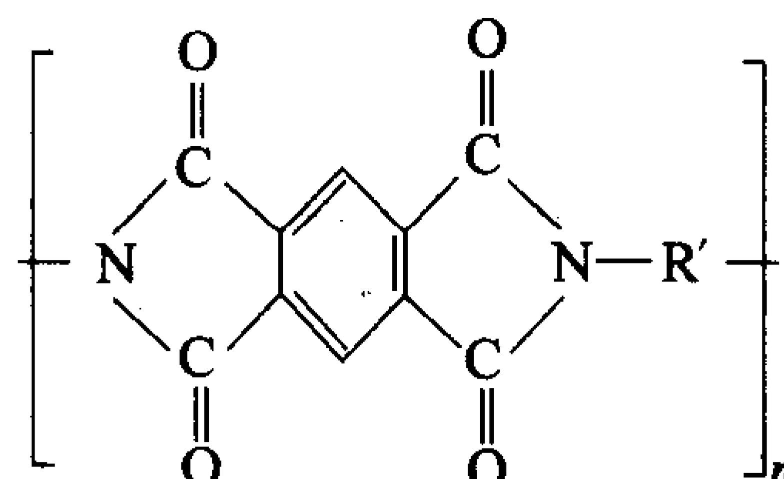


表2.4-37和表2.4-38分别列出了Du Pont公司生产的均苯型聚酰亚胺（PI）模塑料Vespel和薄膜Kapton的性能。均苯型聚酰亚胺的主要的商品牌号名称包括上海市合成树脂研究所的H薄膜、HF复合薄膜。

(1) 性能

均苯型聚酰亚胺的分子主链中含有由杂原子氮所组成的五元杂环和刚性很大的芳香环，是一种半梯形聚合物，因而它具有许多特殊的性能，如优异的耐热性，在高低温下优良的力学性能、介电性、耐辐射性、阻燃性和耐磨性等。

表2.4-37 均苯型聚酰亚胺模塑料Vespel的性能

项目	SP-1（100%树脂）	SP-21（填充15%石墨）	SP-22（填充40%石墨）
相对密度	1.43	1.51	1.65
吸水性（23℃，24 h）/%	0.24	0.19	0.14
洛氏硬度（M）	92～102	82～94	68～78
拉伸强度/MPa			
23℃	89.6	62.1	52.4
250℃	45.5	41.4	29.0
316℃	35.9	34.5	24.1
伸长率/%			
23℃	7～9	4～6	2～3
250℃	6～8	3～5	1～2
弯曲强度/MPa			
73℃	117	103	89.6
316℃	62.1	55.3	48.3
弯曲弹性模量/GPa			
23℃	3.10	3.72	5.17
250℃	2.00	2.55	3.65
316℃	1.79	2.24	3.17
抗压强度/MPa			
23℃	>276	221	124
150℃	>207	145	103
250℃	>138	90	83
抗冲强度（缺口）/J·m	53.3	26.7	
泊松比	0.41	0.41	
磨损量(无润滑)/mm·(1 000 h)⁻¹			
在氮气中	0.25～0.38	0.10	
在空气中	6.4～30	2.3	
摩擦系数（稳定状态，无润滑）			
在氮气中	0.04～0.09	0.06～0.08	
在空气中	0.29	0.24	0.03
在真空中		0.12	0.09

续表 2.4-37

项目	SP-1（100%树脂）	SP-21（填充15%石墨）	SP-22（填充40%石墨）
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$			
-62~23℃	4.0~5.0	2.2~4.7	
23~150℃	4.5~5.2	2.8~5.9	2.3~5.9
150~300℃	5.4~6.8	4.5~7.2	2.9~8.6
热导率(40℃)/W·(m·K)$^{-1}$	0.33~0.37	0.68~1.02	1.21~2.22
比热容/kJ·(kg·K)$^{-1}$	1.13		
载荷变形(13.8 MPa,50℃)/%	0.14	0.10	
热变形温度（1.82 MPa）/℃	~360		
介电常数			
0.1 MHz，23℃	3.4	7.6	
0.1 MHz，265℃	3.0		
介质损耗因数			
0.1 MHz，23℃	5×10^{-3}		
0.1 MHz，265℃	1×10^{-3}	4×10^{-3}	
介电强度/kV·mm^{-1}			
短时间，2 mm厚	22.4	10.0	
体积电阻率/Ω·cm	10^{16}~10^{17}	1.5×10^{15}	
表面电阻率/Ω	10^{15}~10^{16}		

表 2.4-38 均苯型聚酰亚胺薄膜 Kapton 的性能

项目	25℃	200℃
密度/g·cm^{-3}	1.42	
拉伸强度/MPa	172	117
伸长5%的应力/MPa	90	55
极限伸长率/%	70	90
拉伸弹性模量/GPa	3.0	1.8
耐折性（MIT）/次	10 000	
撕裂强度初始值/N·mm^{-1}	1 970	
玻璃化转变温度/℃	385	
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	2.0	
收缩率（250℃，30 min）/%	0.3	
氧指数/%	37	
介电常数（10^3 Hz）	3.5	3.0
介质损耗因素（10^3 Hz）	0.003	0.002
体积电阻率（50%RH）/Ω·cm	10^{18}	10^{14}

1）物理力学性能　均苯型聚酰亚胺的相对密度为1.43左右，不加填料时的吸水性与其他热固性塑料相似，在23℃水中浸渍24h，吸水率为0.24%；50℃水中浸渍48h为0.72%；在50%RH下的平衡吸水率为1.0%~1.3%。伴随着吸水的尺寸变化较小，约为0.1%~0.2%，但在水中长期煮沸后的最大吸水率可达3%，此时的尺寸变化率为0.6%。均苯型聚酰亚胺在高温高真空下具有极低的透气性，在260℃、10^{-5} Pa下的透气率小于10^{-10} g/（cm^2·s）。

均苯型聚酰亚胺在高温及低温下均有较高的强度和模量。特别是高温下的强度保持率高。在250℃下的拉伸强度保持率在50%以上，是高分子合成材料中高温机械强度最好的品种之一。

均苯型聚酰亚胺的耐摩擦磨损性能优良。由于它是不熔的，极限PV值仅受摩擦速率限制。在惰性介质中，高载荷和高速下磨损量极小。

2）热性能　均苯型聚酰亚胺的分子结构中，除芳香环和芳杂环外，只有两种单键（碳-氮键和碳-氧键），这两种单键又都具有较高的键能，氧原子和氮原子都和相邻的苯环形成牢固的共轭体系，因而具有很高的热稳定性。

均苯型聚酰亚胺在空气中的长期使用温度为260℃，在无氧气的环境中长期使用温度高达300℃以上。在300℃氮气中经1 000 h后其拉伸强度下降甚微。它在250℃空气中，失重可忽略不计；在400℃空气中经200 h后，失重小于30%。

3）耐辐照性能　均苯型聚酰亚胺的耐辐照性能在高分子合成材料中属于最好的一类。经10^7Gyγ射线照射后，强度和模量保持不变。均苯型聚酰亚胺薄膜经10^8Gyγ射线照射后颜色变深，但耐热氧老化性能更好，分解温度保持不变，可能与辐射形成的交联反应有关。均苯型聚酰亚胺薄膜耐中子辐照性能也很好，75℃下经剂量3×10^{18}中子/cm^{2}照射后剂量，性能没有变化；经剂量1.4×10^{19}中子/cm^{2}照射后，仅颜色稍变深。

聚酰亚胺耐辐照的原因，一是由于在辐照过程中，聚酰亚胺断链和交联反应同时进行，而且交联反应速率比断链反应速率快；其次是辐射分解产物能重新结合。

4）电性能　均苯型聚酰亚胺分子结构中，虽然含有相当数量的极性基团（如羰基、亚胺基、醚基），但其电性能，特别是高温下的电性能，却比同样具有这些极性基团的聚酰胺、聚碳酸酯和聚酯等工程塑料好。这是因为聚酰亚胺的极性基团，如羰基和亚胺基存在于芳杂环结构中，极性活动受到束缚；且羰基呈对称结构，极性互相抵消；醚键氧原子与相邻苯环形成共轭体系，极性活动也受到限制。另外，由于均苯型聚酰亚胺分子链所具有的刚性和较高的玻璃化温度，使其在较宽的温度范围内偶极损耗很小，因此电性能十分优良。

在-70~10℃之间，均苯型聚酰亚胺的介电常数随温度的升高有所增大，以后即随温度的升高而减小，均苯型聚酰亚胺属于中频介质材料。均苯型聚酰亚胺的体积电阻率随温度的升高而减小，但即使在300℃下，体积电阻率仍有10^{11}Ω·cm。它的介质损耗角正切随温度的变化不大，一般在0.001~0.005以内。

5）耐化学药品性　由于均苯型聚酰亚胺分子链中最薄弱的亚胺环中的碳-氮键受到五元芳香环共轭结构的保护，因此它的化学稳定性大大超过具有相同碳-氮键的聚酰胺和，在强碱水溶液中水解破坏，高温能加速水解反应。它能耐稀酸，但在浓硫酸和发烟硝酸等强氧化剂作用下，会发生氧化降解。表2.4-39列出了均苯型聚酰亚胺的耐化学药品性。

表 2.4-39 均苯型聚酰亚胺的耐化学药品性

化学药品名称	温度/℃	浸泡时间/h	拉伸强度保持率/%
甲酚	204	1 000	75
邻二氯苯	180	1 000	100
二乙酮	99	1 900	100
乙醇	99	1 900	100
硝基苯	215	1 000	85
过氯乙烯	99	1 900	100
甲苯	99	1 900	100
磷酸	120	1 000	100
润滑油	99	1 900	80
磷酸三甲酚	260	1 000	80
15%醋酸	99	1 900	20
38%盐酸	23	120	70
70%硝酸	23	120	40

(2) 技术标准

表 2.4-40 列出了上海市合成树脂研究所聚酰亚胺薄膜企业标准的技术指标。

表 2.4-40 上海合成树脂所聚酰亚胺薄膜企业标准的技术指标

项目	H 薄膜
外观	透明或半透明金黄色薄膜
拉伸强度/MPa	≥88
伸长率/%	≥40
表面电阻率/Ω	$\geq 10^{14}$
体积电阻率/Ω·cm	$\geq 10^{15}$
介电常数 (10^6 Hz)	2～4
介质损耗因数 (10^6 Hz)	10^{-3}
介电强度/kV·mm^{-1}	≥120
剥离强度/g·(2.5 mm)$^{-1}$	≥6

(3) 成形加工

均苯型聚酰亚胺通常只能用粉末冶金方法由模塑粉压制塑料制品，或采用浸渍法或流延法制成薄膜。此外，经聚酰胺酸溶液中浸渍的玻璃布，经热压成形可制得板材。

1) 模塑粉的生产方法　均苯型聚酰亚胺模塑粉的生产工艺分为聚酰胺酸的合成、化学亚胺化、分离、洗涤、溶剂回收等工序。

由均苯四甲酸二酐和4，4′-二氨基二苯醚在二甲基乙酰胺中制得的聚酰胺酸溶液在脱水剂、催化剂、增溶剂、共沸剂存在下，于反应釜中加热回流，进行化学酰亚胺化反应，经2～4 h反应后，得到聚酰亚胺沉淀物，经离心分离，丙酮洗涤，除去残留的低分子物，然后将聚酰亚胺粉送至醋酐回流塔，经进一步脱水环化处理和丙酮洗涤，得到精制的聚酰亚胺模塑粉，再经真空高温烘干，包装备用。各种溶剂及脱水剂等，在回收工序中分别回收并部分循环使用。

2) 模塑粉的模压成形　均苯型聚酰亚胺模塑粉软化点很高，没有明显的熔点，一般只能采用类似于粉末冶金的方法，在高温高压下模压成形。模压成形工艺是将均苯型聚酰亚胺模塑粉置于模具中，10～14 MPa下30 min内升温至450℃左右，保温10～20 min。增压至100～140 MPa，然后吹风冷却至200℃左右脱模。

3) 薄膜的生产方法　均苯型聚酰亚胺薄膜的生产工艺是：先合成聚酰胺酸溶液，然后经浸渍法或流延法成膜后在高温下进行酰亚胺化而得。

① 浸渍法　将聚酰胺酸溶液通过上胶机涂覆在铝箔上，浸烤到一定厚度，再经热酰亚胺化处理后脱膜制成薄膜。其生产工艺是先将经过滤的聚酰胺酸溶液放入浸渍槽内消泡、升温，基材铝箔运转后，浸入固含量在10%～15%的聚酰胺酸溶液中，按照不同的厚度要求确定放卷速度及浸渍槽的个数；浸渍后的铝箔通过加热段（190℃左右）干燥，使溶剂蒸发；然后在350℃左右进行脱水酰亚胺化，一般1～2 h内完成，待冷却后将薄膜从铝箔上剥离即得成品。

浸渍法生产均苯型聚酰亚胺薄膜，工艺设备简单，聚酰胺酸黏度小。薄膜厚度可以通过浸渍时间及放卷速度加以调节。缺点是需消耗大量铝箔，薄膜长度受到限制，溶剂回收困难，薄膜从铝箔剥离的品质较难控制，薄膜表面容易滞留少量铝粉从而影响电性能。

② 流延法　将聚酰胺酸溶液流延在连续运转的不锈钢带基材上，通过干燥和高温酰亚胺化后剥离，制得连续的薄膜。

其生产工艺是先将固含量为20%～25%的聚酰胺酸溶液过滤、消泡后，定量送到流延嘴，流延到不锈钢带上成膜，然后用热风去除溶剂，并在高温下酰亚胺化，最后收卷即得成品。

流延法生产均苯型聚酰亚胺薄膜，长度不受限制，剥离方便，平整性好，厚度均匀。但对设备精度要求较高，聚酰胺酸溶液的黏度较大，消泡过滤较困难。

③ 拉伸膜　是将膜重新加热到 $T_g \sim T_m$ 温度范围内，再进行大幅拉伸，拉伸膜的强度是未拉伸膜的3～5倍，其透光率与表面光洁度好，对气体与水蒸气渗透性低，制品使用价值提高，同时薄膜厚度减小，宽度增大，平均面积增大，成本降低，而且薄膜耐热、耐寒性改善，使用范围扩大。用流延生成的薄膜，蒸发掉一小部分溶剂后，双轴定向拉伸，可生产出断裂伸长率大于25%的拉伸膜，双轴定向也可用于挤出设备之后，方法是使薄膜经过由一系列不同纵向速度的辊筒组成的装置，拉伸比1:1～1:3，即得到单轴取向的薄膜。单轴取向膜经横向取向装置的边夹夹住，用垂直于机械运行的方向进行拉伸，渐渐得到横向取向膜。日本宇部兴产工业公司用酰亚胺化程度40%、挥发分含量82%、拉伸强度212 MPa、断裂伸长率2.6%的膜进行拉伸，拉伸比2.5，拉伸膜的拉伸强度可达1 000 MPa，断裂伸长率为1.5%，模量 3.5×10^4 MPa，而挥发分含量在20%的聚酰亚胺未拉伸膜，其拉伸强度仅350 MPa断裂伸长率7.8%，模量 9.7×10^3 MPa。日本宇部兴产工业公司还将聚酰亚胺挤出膜在414℃下，轴向施加1.6 MPa拉力，2 min后再在332℃下，施加800 MPa拉力2 min，即可制得热收缩率0.02%的薄膜。如不用上述热处理拉伸工艺，薄膜的热收缩率为0.2%。

4) 层压成形　聚酰亚胺可与玻璃布、碳纤维、石墨纤维等通过层压成形制得板材。均苯型聚酰亚胺在层压成形时，先使玻璃布在聚酰胺酸溶液中浸渍，并经偶联剂KH-550（γ-氨丙基三乙氧基硅烷）处理，在加热除去大部分溶剂并经300℃高温亚胺化处理脱去水分和残余溶剂后，再在高温（430℃）和高压（30 MPa）下，热压成层压制品。

(4) 应用领域

1) 电机　聚酰亚胺H薄膜主要用于电框线圈的对地绝缘。H薄膜电机，能耐热冲击到400℃不贯穿。HF复合薄膜主要用于制造电机中的H级薄膜导线，这种薄膜导线广泛用在电气机车和内燃机车的电机中。聚酰亚胺压敏胶带主要用于电机的包扎。

2) 电子电器　均苯型聚酰亚胺薄膜被广泛用于铝线和电缆绝缘、柔性印刷线路板、集成电路托架等。均苯型聚酰亚胺薄膜用于铝线和电缆绝缘。聚酰亚胺薄膜还可用作扁平电缆的绝缘材料。均苯型聚酰亚胺薄膜用于电子电器上，不仅具有优良的电绝缘性能，而且能耐很高的温度和在高温下具有令人满意的使用寿命（表2.4-41）。

表 2.4-41 均苯型聚酰亚胺薄膜在空气和氮气中的平均使用寿命

温度/℃	平均使用寿命/10^4 h	
	空气	氮气
450	2	22
425	5	84
400	12	336
375	48	1 440
350	144	8 640
300	2 160	
275	11 520	
250	7	

近年来，聚酰亚胺薄膜还被用于制造与铝组合的导热性

电器底板和电子元件。

3）航空和宇航　均苯型聚酰亚胺薄膜常用作航空导线的绝缘材料。均苯型聚酰亚胺模塑料代替青铜制造飞机发动机衬套，使用寿命可提高15倍以上。

4）机械　聚酰亚胺在机械设备中被广泛用于制造垫圈、活塞环等密封零件，轴承、轴封、导轮、齿轮、凸轮等耐磨零部件，以及阀座、泵、弹簧底座等。其中，对于需在高温下使用的多采用均苯型聚酰亚胺的模压件。

5）汽车均苯型聚酰亚胺模压件可用于制造汽车的止推垫圈、轴承、防护罩、热交换器零件、速度传感轴、滚动轴承保持器和离合器衬套等。

6）挠性印刷电路板（FPCB）

2.2　可熔性聚酰亚胺

为了改善以均苯四甲酸二酐为原料制成的不熔性聚酰亚胺的成形加工性能。开发成功了可熔性聚酰亚胺。主要品种有以下几种。

1）以二苯醚四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐制得的单醚酐型可熔性聚酰亚胺；主要的商品牌号有上海市合成树脂研究所的YS－20。

2）以三苯二醚四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐制得的双醚酐型可熔性聚酰亚胺；主要的商品牌号有徐州造漆厂的RY－101、RY-102等。

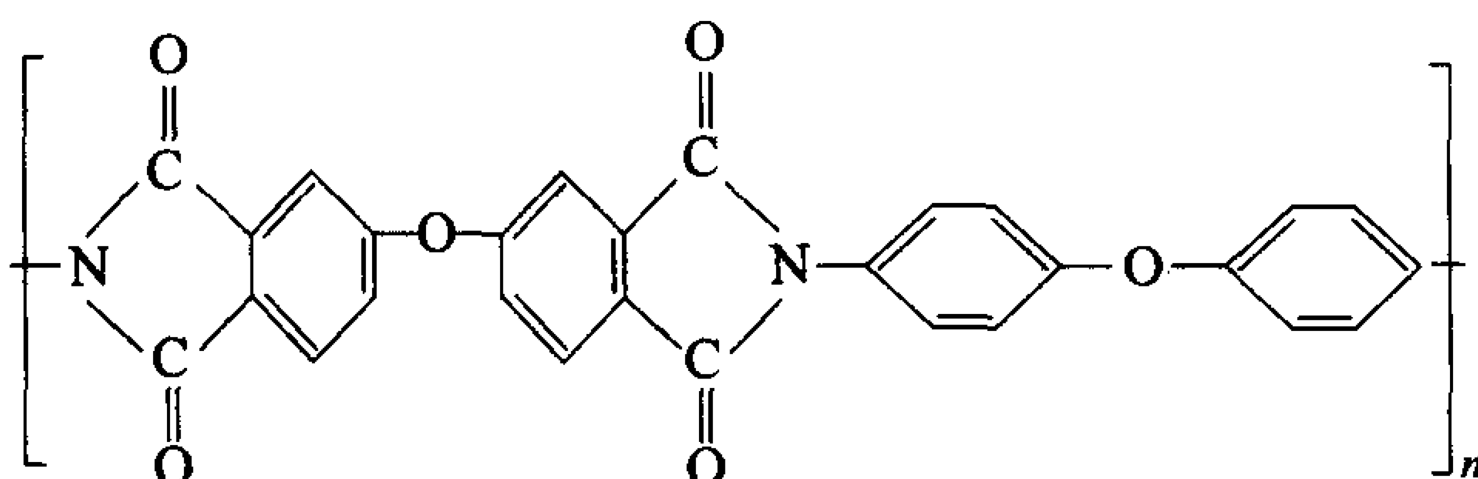
3）以苯酮四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐制得的酮酐型可熔性聚酰亚胺；主要的商品牌号有Monsanto公司的Skybond。

4）由苯酮四羧酸二酐和异氰酸酯合成的酮酐型可熔性聚酰亚胺。

与均苯型相比，上述品种的分子链上苯环间引入了醚键或酮基，增加了大分子链段的挠曲性，因而显著改善了加工性能。

（1）单醚酐型聚酰亚胺（polyimide）

结构式



1）性能　单醚酐型聚酰亚胺除耐热性稍低于均苯型聚酰亚胺外，其他均苯型聚酰亚胺的优异性能均能保持。表2.4-42列出了单醚酐型聚酰亚胺塑料的性能。

表2.4-42　单醚酐型聚酰亚胺塑料的性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm⁻³	1.38	（200℃）	3.4
吸水性(18℃,24 h)/%	0.3	介电损耗角正切(10^6 Hz)	
拉伸强度/MPa	170	（－78℃）	8.0×10^{-4}
断裂伸长率/%	50～80	（20℃）	5.0×10^{-3}
弯曲强度/MPa	210	（200℃）	3.8×10^{-3}
弯曲弹性模量/GPa	3.30	表面电阻率/Ω	
冲击韧度/kJ·m⁻²	70～120	（20℃）	10^{15}～10^{16}
线胀系数/10^{-5}K⁻¹	1～5	（200℃）	10^{14}～10^{15}
维卡耐热温度/℃	＞270	体积电阻率/Ω·cm	
介电常数（10^6 Hz）		（20℃）	10^{16}～10^{17}
－78℃	3.2	（200℃）	10^{13}
20℃	3.2	介电强度/kV·mm⁻¹	20～110

单醚酐型聚酰亚胺具有优异的力学强度、模量、耐磨性和尺寸稳定性，耐蠕变性优良，可在－180～230℃内长期使用，玻璃化温度270～280℃，分解温度530～550℃。

单醚酐型聚酰亚胺的耐高低温性能优异。它在250℃下240 h后热失重仍接近于0；在－100℃下力学性能和电性能基本保持不变。表2.4-43示出了单醚酐型聚酰亚胺经200℃热老化后室温测定的各种力学性能。由该表可知，单醚酐型聚酰亚胺在200℃、750 h热老化后，强度保持率高达100%，而弯曲弹性模量的保持率高达95%以上。

表2.4-43　单醚酐型聚酰亚胺经200℃热老化后室温测定的力学性能

项目	200℃热老化时间/h			
	0	100	500	750
拉伸强度/MPa	170	170	170	170
弯曲强度/MPa	210	210	210	210
弯曲弹性模量/GPa	3.35	3.20	3.20	3.20
冲击韧度/kJ·m⁻²	70～120	＞100	＞100	

如表2.4-44所示，单醚酐型聚酰亚胺还具有优异的耐冷热交变性能，它在－78℃下1 h，再在150℃下1 h，重复交变5次后，力学性能基本保持不变。

单醚酐型聚酰亚胺在宽广的温度范围内（－78～200℃）均能保持优异的介电性能。在绝大多数有机溶剂中均不溶解，并具有优异的耐辐照性能。

表2.4-44　单醚酐型聚酰亚胺冷热交变后的力学性能

项目	交变前	交变后
拉伸强度/MPa	170	＞170
弯曲强度/MPa	210	225
弯曲弹性模量/GPa	3.33	3.33
冲击韧度/kJ·m⁻²	70～120	100

2）技术标准　表2.4-45为YS－20单醚酐型聚酰亚胺模压塑料企业标准的技术指标。

3）成形加工　单醚酐型聚酰亚胺与均苯型聚酰亚胺相比，成形加工性能大为改善，不仅可模压加工，也可采用注射、挤出等方法成形。此外，它也可采用浸渍法和流延法制造薄膜。

表2.4-45　YS－20单醚酐型聚酰亚胺模压塑料企业标准的技术指标

项目	一级品	二级品
外观	琥珀色半透明棒材	琥珀色棒材
压缩强度/MPa	≥157	≥157
弯曲强度/MPa	≥177	≥177
冲击韧度/kJ·m⁻²	≥98	≥98
表面电阻率/Ω	≥10^{15}	≥10^{14}
体积电阻率/Ω·cm	≥10^{14}	≥10^{13}
介电常数（10^6 Hz）	3.0～3.5	3.0～3.5
介质损耗因素（10^6 Hz）	（1～5）$\times10^{-3}$	（1～5）$\times10^{-3}$

①模压成形　模压成形时，先将模塑粉置于模具中加压至20 MPa左右，升温至340～380℃，此时由于模塑粉熔融使压力解除，保温3～15 min后停止加热，继续升压至30 MPa，保压冷却至200℃解除压力，脱模后得到制品。

②注射成形　注射成形时，需要较高的注射压力和较快的注射速度。成形温度一般为340～370℃，最低注射压力为140 MPa。为了避免物料在高温下过长时间的滞留，注射

机螺杆以不带止逆装置为宜，而且长径比不宜过大，压缩比一般也应控制在1.5以下。

③ 挤出成形 挤出成形工艺条件见表2.4-46所示。

表2.4-46 单醚酐型聚酰亚胺挤出成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
螺杆直径/mm	25~55	料筒温度/℃	315~340
长径比	18~24	口模温度/℃	315~325
压缩比	1.0~2.5		

④ 浸渍及流涎成形 单醚酐型聚酰亚胺可通过浸渍或流延制得薄膜制品。通常先制成单醚酐型聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液，采用浸渍法或流延法成膜，然后经高温处理使其酰亚胺化，制得薄膜。由于单醚酐型聚酰亚胺溶于二甲基乙酰胺中，也可直接制成聚酰亚胺溶液，经过浸渍或流延成膜后，不需高温处理，仅干燥后即可得到薄膜制品。如经双向拉伸，薄膜品质还可进一步提高。

4）应用领域 单醚酐型聚酰亚胺可以注射、挤出成形，而且成形制品尺寸稳定性好，耐磨性优良，强度和刚性相当高，因而用于制造各种机械设备、汽车和办公机械的零部件。

利用单醚酐型聚酰亚胺优异的耐热性、电绝缘性和耐辐照性等特点，还可用于制造插头、插座等电子电器零件，以及原子能和宇航工业上的耐辐射制品等。单醚酐型聚酰亚胺薄膜可用于电器元件的包覆。单醚酐型聚酰亚胺还可用作涂料和胶黏剂。

（2）双醚酐型聚酰亚胺（polyimide）

1）性能 双醚酐型聚酰亚胺的综合性能优良，耐高低温性能优异（可在 -250~230℃长期使用），电绝缘性、耐磨性和耐辐照性能优良。

结构式

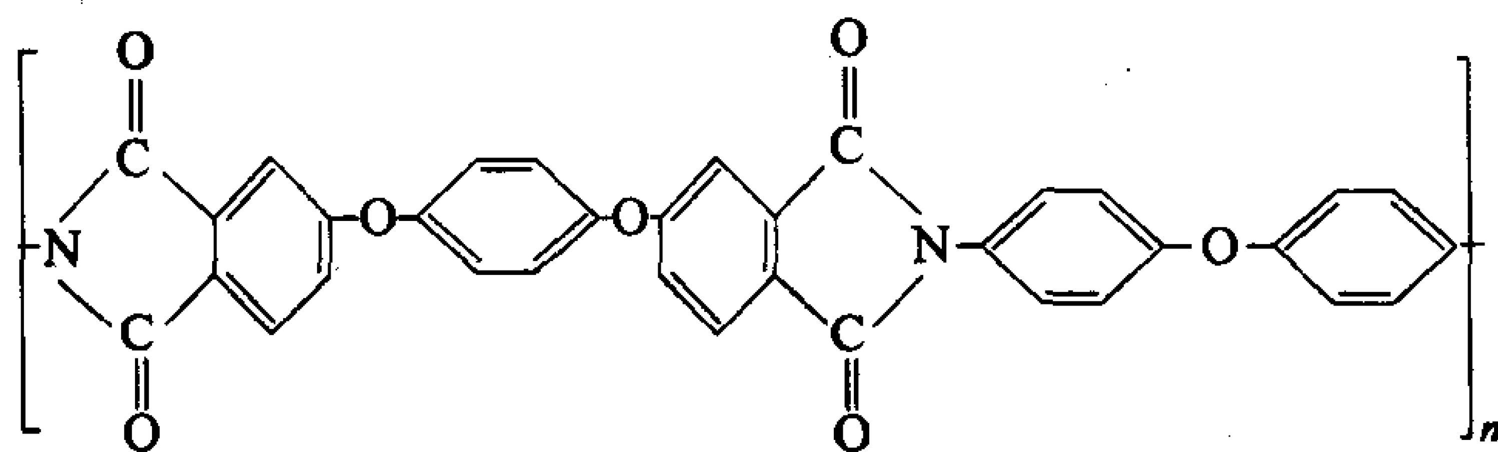


表2.4-47示出了徐州造漆厂生产的双醚酐型聚酰亚胺模压塑料的性能。表2.4-48为双醚酐型聚酰亚胺薄膜的性能。

表2.4-47 双醚酐型聚酰亚胺模压塑料的性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm^{-3}	1.36~1.37	热变形温度(1.82 MPa)/℃	232
拉伸强度/MPa	110	热失重(220℃,750 h)/%	<1.0
弯曲强度/MPa	166~189	耐辐照性(剂量达107Gy时)	1 mm薄片对折不断
压缩强度/MPa	153	线膨系数/10^{-5}K^{-1}	2.7
冲击韧强度/kJ·m^{-2}	155	分解温度/℃	
摩擦系数（本体）	0.24	空气中	450
极限 *pv* 值/MPa·m·s^{-1}	200~300	氮气中	460

2）加工与应用 与均苯型聚酰亚胺相比，双醚酐型聚酰亚胺的加工性能大为改善。可模压、层压加工，也可注射和挤出加工。此外，它也可采用浸渍法或流延法加工成薄膜。

模压成形工艺条件：温度360~390℃，压力10~30 MPa，保温时间约3 min/mm，脱模温度低于200℃。

表2.4-48 双醚酐型聚酰亚胺薄膜性能

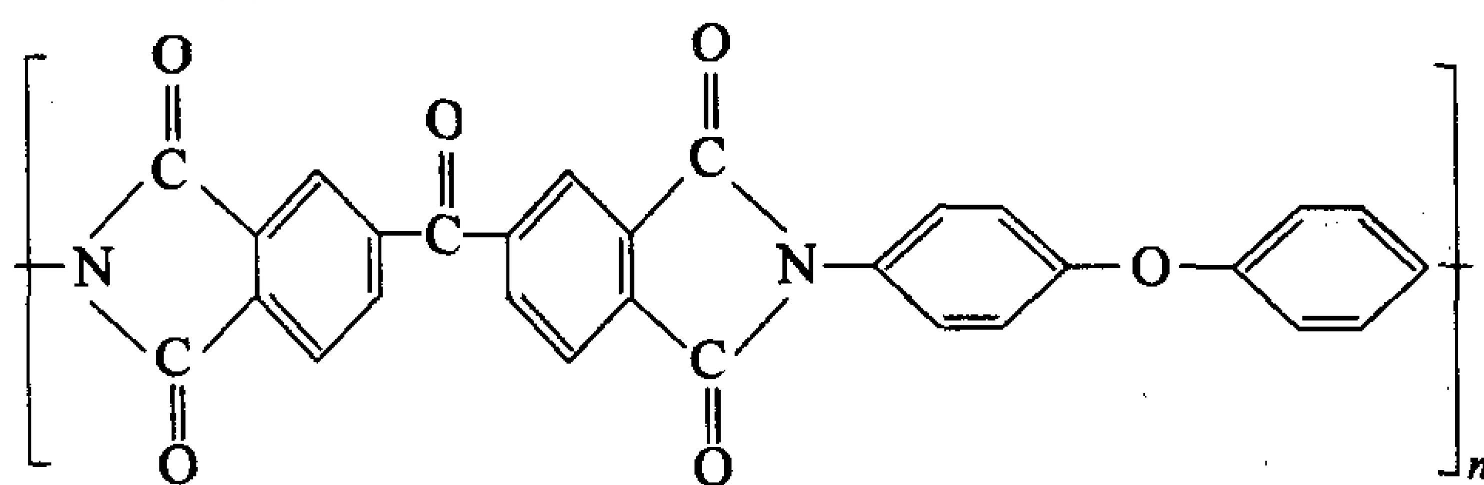
项目	数值	项目	数值
外观	浅黄色,透明	拉伸强度/MPa	145
分解温度/℃		断裂伸长率/%	50
氮气中	460	介电常数(800 Hz)	3.4
空气中	450	介质损耗因数	2.1×10^{-3}
热变形温度(1.82 MPa)/℃	236	体积电阻率/Ω·cm	3.12×10^{17}
耐低温性（-196℃）	仍柔软	介电强度/kV·mm^{-1}	110

注射成形工艺条件：料筒温度350~370℃，注射压力>100 MPa，模具温度160~200℃。

双醚酐型聚酰亚胺主要用于制造机械设备、电气设备和汽车的密封零件及自润滑摩擦零部件。也可用于制造棒材、板材以及浸渍漆等。

（3）酮酐型聚酰亚胺（polyimide）

结构式



1）性能 Skybond具有优良的综合性能。耐热性优异，长期使用温度为260℃。与玻璃、金属等材料有良好的粘接能力。

PI-2080耐热性优异，在260℃下的使用寿命达2 000 h以上。它还具有优良的耐磨性、阻燃性、电绝缘性和较高的机械强度。表2.4-491列出了PI-2080酮酐型聚酰亚胺的力学性能。

表2.4-49 酮酐型聚酰亚胺PI-2080的力学性能

项目	未改性	填充15%石墨	填充30%聚四氟乙烯
拉伸强度/MPa	120	74	44
伸长率/%	10	7	7
拉伸弹性模量/GPa	1.32	1.87	1.06
弯曲强度/MPa	203	96	65
弯曲弹性模量/GPa	2.38	2.59	1.43
压缩强度/MPa	210	146	80
压缩弹性模量/GPa	2.07	1.90	1.38
冲击韧度/kJ·m^{-2}	32.7		

2）加工和应用 酮酐型聚酰亚胺通常采用模压法成形加工。

PI-2080的模压成形工艺条件：模压温度330~380℃，压力14~22 MPa，保温时间6~10 min（2~3 mm厚制品），脱模温度150℃。

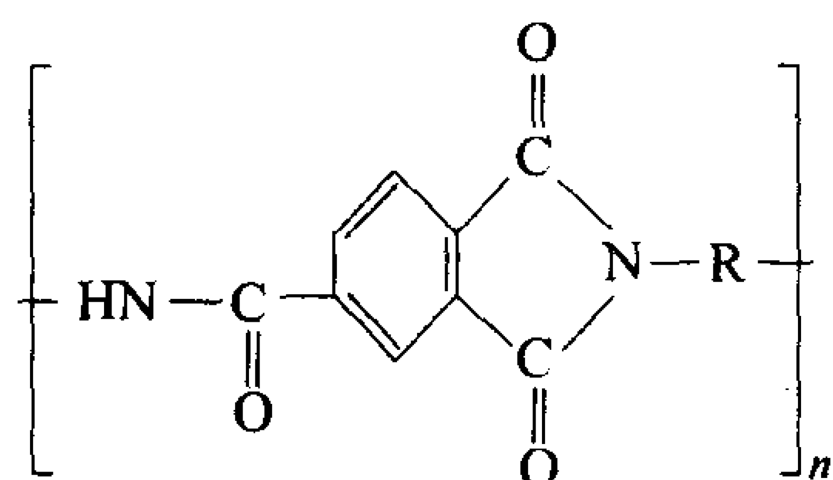
PI-2080还可经层压成形制得酮酐型聚酰亚胺层压板，成形工艺如下：将玻璃布浸渍在PI-2080树脂的丙酮溶液中，加热除去溶剂后，在200℃下预固化3 h，然后在300℃、6.3 MPa下热压成形，冷却至100℃以下取出经后固化即可得到层压制品。后固化条件：200~250℃ 5 h，300℃ 16 h，350℃ 2 h。

酮酐型聚酰亚胺可加工成增强塑料、层压板、薄膜、胶粘剂、漆及泡沫塑料等。

2.3 聚酰亚胺的改性品种

（1）聚酰胺酰亚胺（缩写代号PAI）

结构式



1）性能 由于在聚酰亚胺的分子主链中引入了酰胺键，与均苯型聚酰亚胺相比，明显地改善了加工性能，可用注射方法成形。除长期使用温度略低于均苯型聚酰亚胺外，其机械强度、刚性、耐磨性、耐碱性、耐辐照性等均相当或优于均苯型聚酰亚胺。表 2.4-50 列举了聚酰胺酰亚胺典型品级的性能。引入酰胺键使极性增大，抗吸水性、介电性能和伸长率下降。

表 2.4-50 聚酰胺酰亚胺的性能

项目	Torlon 4203L（通用级，非增强）	Torlon 9040（40%玻璃纤维增强）
相对密度	1.42	1.68
吸水率（23℃，24 h）/%	0.33	0.21
拉伸强度/MPa	191.1	219.5
伸长率/%	15	7
拉伸弹性模量/GPa	4.8	14.8
弯曲强度/MPa	240.1	358.7
弯曲弹性模量/GPa	5.0	14.5
冲击强度（3.2 mm）/$J\cdot m^{-1}$		
缺口	144	80
无缺口	1 068	960
洛氏硬度（E）	86	107
热变形温度（1.82 MPa）/℃	278	280
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	3.1	1.3
阻燃性（UL）	V-0	V-0
氧指数/%	45	47
介电常数（10^3 Hz）	4.2	4.3
介质损耗因数（10^3 Hz）	0.026	0.040
体积电阻率/Ω·cm	2×10^{17}	5×10^{16}
表面电阻率/Ω	5×10^{18}	9×10^{17}
介电强度(1.02 mm)/$kV\cdot mm^{-1}$	23.6	19.5

① 力学性能 聚酰胺酰亚胺在可以注射成形的热塑性工程塑料中具有最好的力学性能。在室温下它的抗拉强度高达 190 MPa，抗弯强度高达 240 MPa，在高温下的力学性能也十分优良。

聚酰胺酰亚胺抗冲强度很高，缺口抗冲强度达 144 J/m，是均苯型聚酰亚胺和 PPS 的 2 倍。它还具有优异的耐蠕变性，尺寸稳定性良好。聚酰胺酰亚胺的摩擦系数较低，在高温下耐摩擦磨损性能也较好。为进一步提高其耐磨性和减小摩擦系数，可添加石墨等。随着石墨含量的增加，聚酰胺酰亚胺的弯曲弹性模量有所提高，而抗冲强度则有所降低。

② 耐热性能 聚酰胺酰亚胺的热变形温度为 278℃（1.82 MPa 载荷），玻璃化转变温度为 280~290℃，长期使用温度范围为 -200~220℃。在 200℃ 1 500 h 热老化后，聚酰胺酰亚胺抗拉强度仍保持 80%，虽然与均苯型聚酰亚胺和聚四氟乙烯在相同条件下 100% 的强度保持率相比要低一些，但抗拉强度的绝对值仍高达 158 MPa（表 2.4-51）。

③ 其他性能 聚酰胺酰亚胺的氧指数达 45%，阻燃性能良好，其主要品级的阻燃性均可达到 UL94-V0 级。聚酰胺酰亚胺的介电强度高，电绝缘性能优异，其体积电阻率高达 10^{17} Ω·cm，表面电阻率高达 10^{18} Ω·cm 数量级。

聚酰胺酰亚胺耐化学药品性能优良，能耐脂肪烃、芳香烃、氯化烃及几乎所有的酸，但不耐浓碱、饱和水蒸气及由浓硫酸和浓硝酸组成的混合酸。与均苯型聚酰亚胺相同，聚酰胺酰亚胺也具有优良的耐辐照性能，经 10^7 Gyγ 射线照射，抗拉强度仅下降 7%。

表 2.4-51 各种工程塑料在 200℃热老化后室温测定的抗拉强度 MPa

名称	200℃热老化时间/h						
	0	100	250	500	750	1 000	1 500
聚酰胺酰亚胺	192	190	189	186	172	167	158
均苯型聚酰亚胺（30%玻璃纤维）	91	97	97	97	97	94	91
聚苯硫醚（40%玻璃纤维）	162	166	161	160	143	130	116
聚醚砜（40%玻璃纤维）	159	161	136	106	90	85	79
尼龙 66（50%玻璃纤维）	218	169	137	130	120	109	84
PBT（40%玻璃纤维）	136	140	127	104	67	49	35
聚四氟乙烯（20%玻璃纤维）	79	82	81	80	79	79	79

2）成形加工

① 注射成形 由于聚酰胺酰亚胺的熔体黏度高，而且在高温下分子量会增大，所以需要采用特制的不带止逆装置的螺杆。压缩比 1.25~1.50；长径比 18:1~24:1；螺槽深度应大于 5.08 mm，对于大直径的螺杆，螺槽深度可取螺杆直径的 10%；螺距应和螺杆直径相等。通常采用高注射压力、大的泵容量和蓄能器组合的方式，以达到高速填充的目的。注射成形小型零件时，无蓄能器也能成形，但对于大型零件，加快填充速度十分重要，一般都备有蓄能器。聚酰胺酰亚胺具吸湿性，所以物料在成形前应预干燥。预干燥条件：121℃，24 h。

表 2.4-52 示出了聚酰胺酰亚胺的注射成形工艺条件。成形周期应尽可能短，以使物料在料筒内的停留时间短些。在允许的范围内，冷却时间以短些为好，但不能过短，否则会造成成形不良。

表 2.4-52 聚酰胺酰亚胺注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
螺槽深度（进料段）/mm	≥5.08	前部	343
长径比	18~24	喷嘴温度/℃	371
压缩比	1.2~1.5	注射压力/MPa	≥140
料筒温度/℃		螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	40~60
后部	3.4	模具温度/℃	204~208
中部	327	成形收缩率/%	0.7

为进一步提高聚酰胺酰亚胺注射成形制品的性能，后固化是必要的。后固化条件依制品的厚度而异，对于 10 mm 厚的制品，后固化条件是：165~170℃、24 h，240~245℃、24 h，250~260℃、24 h。表 2.4-53 比较了后固化前后制品性能。聚酰胺酰亚胺注射成形制品经后固化后，拉伸强度、冲伸强度、弯曲强度、伸长率等均有明显提高，这主要是因为后固化使聚合物的分子量增大。

② 层压成形 聚酰胺酰亚胺的层压成形，是先将玻璃布在预聚体溶液中浸渍，然后将浸有预聚体的玻璃布加热至 315℃，在接触压力下维持 2~4 min 后，将压力升至 3.5~7.0 MPa，并在此压力下冷却至 90℃取出，经后固化即可得

表 2.4-53 聚酰胺酰亚胺注射成形制品后固化对其性能的影响

项目	后固化前	后固化后
拉伸强度/MPa	101	193
伸长率/%	3.1	12.3
拉伸弹性模量/GPa	5.0	4.9
弯曲强度/MPa	149	240
弯曲弹性模量/GPa	5.15	4.99
冲击强度（缺口）/$J \cdot m^{-1}$	37	138
热变形温度(1.82 MPa)/℃	246	273

到层压制品。后固化条件是分别在 200℃、230℃、260℃、290℃和 320℃温度下各保持 2 h。

③ 薄膜的制备　聚酰胺酰亚胺也可采用浸渍法或流延法制成薄膜。

连续浸渍法的制造工艺采：用 400 mm 宽、0.05 mm 厚的铝箔作连续载体，将浸有预聚体溶液的铝箔送入立式烘炉中，于 190℃烘干，以除去溶剂。然后于 200～210℃处理2～4 h，使预聚体脱水环化。冷却后，将薄膜从铝箔上剥下来即可。

3）应用领域

① 机械　阀座、油压器密封垫、活塞环、轴承保持架、滚筒、凸轮、齿轮、轴承、发动机叶轮可动叶片、滚筒用轴衬及止推垫圈等。

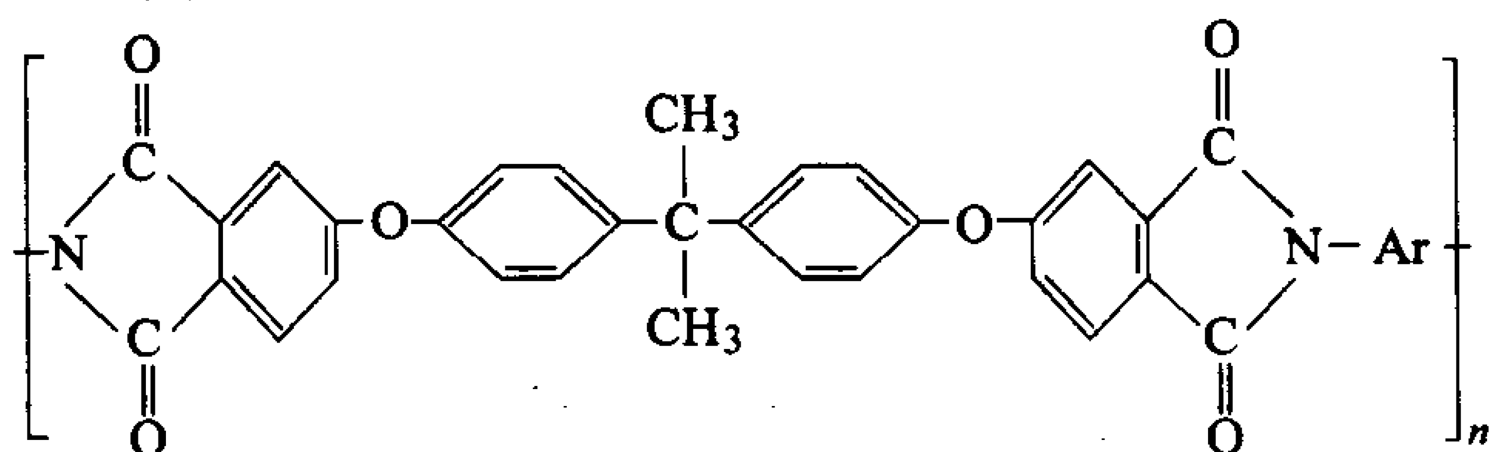
② 电子电器　电器开关、继电器、集成电路底板、集成电路插座。

③ 车辆　汽车发动机的活塞、活塞环、连杆、调速齿轮、进人阀座、弹簧底座、推进杆、推进杆导圈等。

④ 航空及宇航　在航空及宇航领域，聚酰胺酰亚胺可用于制造喷气式飞机发动机零件（轴衬、垫圈、衬垫、螺母等)，动力控制离合器，油压零件，天线，雷达罩，燃料系统零件，压缩机零件，电器连接器隔板以及火箭引擎零件等。聚酰胺酰亚胺代替金属制造飞机和飞船上的零件。

(2) 聚醚酰亚胺（缩写代号 PEI）

结构式



未改性的 Ultem® 是一种琥珀色的透明聚合物。GE 公司除生产这种纯树脂或玻璃纤维增强的注射和挤出成形产品外，同时还可提供碳纤维增强级、高耐热性、耐磨级以及供吹塑成形、制造结构件的产品。近年 GE 公司又推出了 Ultem® HTX 和 Ultem® ATX 两种新牌号。这两种产品均具有好的成形加工性能和抗冲韧度。HTX 的主要目标是在医药和食品市场中代替传统的不锈钢制品，可用注射成形方法制造医药上应用的设备盘、吸管、食品的蒸煮盘、航空用食品托盘和可重复使用的厨具。ATX 则是 PEI 与 PC 共混改性树脂，用于微波护加热器皿以及汽车前灯反射器。GE 公司是世界上惟一的工业化生产 PEI 的厂家，它的生产能力和产量从未公开透露过，估计其年生产能力为 15 000 t，年产纯树脂约 10 000 t。由于 PEI 在双螺杆挤出机中合成的特殊的合成方法，使其制造成本低，其市场份额占聚酰亚胺的大部分。我国上海合成材脂研究所于 20 世纪 80 年代中期研制成功 PEI 塑料，并有一定的生产量的应用，目前可小批量为用户提供 PEI 产品，主要品种有 PEI－P、PEI－P－10G、PEI－P－20G、PEI－P－30G。

1）性能　聚醚酰亚胺是一种分子结构中含有酰亚胺环和醚键的无定形聚合物，它既能保持聚酰亚胺的各种优异性能，又能用一般热塑性塑料的成形方法加工。

表 2.4-54 列举了聚醚酰亚胺 Ultem 部分品级的性能。未增强的聚醚酰亚胺（Ultem 1000）在 180℃下，弯曲弹性模量仍达 2.0 GPa，这在未增强工程塑料中是十分突出的。聚醚酰亚胺的成形收缩率低，为 0.5%～0.7%；成形后不产生内应力，不会开裂；线膨胀系数小，耐蠕变性好。因此，聚醚酰亚胺具有优良的尺寸稳定性。在非结晶性工程塑料中，聚醚酰亚胺显示了最好的耐化学药品性能。它几乎不为所有的脂肪族烃所侵蚀，对稀酸、稀碱和汽油也有良好的抵抗能力，表 2.4-55 示出了上海市合成树脂研究所制造的聚醚酰亚胺塑料 PEI－P 在部分化学药品中抗弯强度的变化情况。

表 2.4-54 聚醚酰亚胺 Ultem 的性能

项目	Ultem1000（未增强）	Ultem2100（10%玻璃纤维增强）	Ultem2200（20%玻璃纤维增强）	Ultem2300（30%玻璃纤维增强）
相对密度	1.27	1.34	1.42	1.51
拉伸强度/MPa	105	120	140	160
拉伸弹性模量/GPa	3.0	4.5	6.9	9.0
断裂伸长率/%	68～80	6	3	3
弯曲强度/MPa	145	200	210	230
弯曲弹性模量/GPa	3.3	4.5	6.2	9.0
压缩强度/MPa	140	160	170	175
压缩弹性模量/GPa	2.9	3.1	3.5	3.8
悬臂梁冲击强度/$J \cdot m^{-1}$				
缺口	50	60	90	100
无缺口	1 300	490	490	440
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	5.6	3.2	2.5	2.0
洛氏硬度（M）	109	114	118	125
玻璃化转变温度/℃	217			
热变形温度/℃				
1.82 MPa 载荷	200	207	209	210
0.45 MPa 载荷	210	210	210	212
吸水率(23℃,24 h)/%	0.25	0.28	0.26	0.18
氧指数/%	47	47	50	50
阻燃性（UL94）	V－0	V－0	V－0	V－0
介电常数（10^3 Hz）	3.15	3.50	3.50	3.70
介质损耗因素（10^3 Hz）	0.001 3	0.001 4	0.001 5	0.001 5
体积电阻率/$\Omega \cdot cm$	6.7×10^{17}	1.0×10^{17}	7.0×10^{16}	3.0×10^{16}
成形收缩率/%	0.5～0.7			

表 2.4-55 聚醚酰亚胺 PEI－P 在部分化学药品中浸 1 000 h 后的性能变化

化学药品名称	弯曲强度/MPa	
	23℃	180℃
汽油	127.4	61.7
甲苯	125.4	57.8
真空泵油	132.3	56.8
浓盐酸	121.5	56.8
10%硫酸	128.4	63.7
5%氢氧化钠	132.3	59.8

聚醚酰亚胺在沸水中 10^4 h 后，还能保持抗拉强度的85%。聚醚酰亚胺还具有优异的电性能，其体积电阻率高达 10^{17} Ω·cm 量级，介质损耗角正切低，为 $(1\sim3)\times10^{-3}$，而且在150℃以下其介质损耗角正切和介电常数随温度的变化甚微（表2.4-56）。

聚醚酰亚胺阻燃性能优异，Ultem 各品级的阻燃性能均可达到 UL94 V-0 级。氧指数相当高，为47%，仅次于氟塑料。燃烧时烟雾密度低，有毒气体含量少。

表2.4-57示出了聚醚酰亚胺 PEI-P 经 10^7 Gyγ 射线辐照后的性能变化。经辐照后聚醚酰亚胺的抗弯强度和抗冲强度保持不变。

表 2.4-56 Ultem 1 000 在25℃和150℃下的电性能

项目	25℃	150℃
介电常数		
60 Hz	3.15	3.08
10^3 Hz	3.15	3.06
10^5 Hz	3.13	3.05
介质损耗因素		
60 Hz	0.001 3	0.003 0
10^3 Hz	0.001 3	0.003 0
10^5 Hz	0.003 0	0.005 0
体积电阻率/Ω·cm	6.7×10^{17}	1.0×10^{15}
介电强度/kV·mm^{-1}	28	
耐电弧性/s	126	

表 2.4-57 聚醚酰亚胺 PEI-P 经 10^7 Gy γ射线辐照后的性能变化

项目	辐照前	辐照后
弯曲强度/MPa		
室温	131.2	132.3
180℃	55.9	58.8
冲击韧度/kJ·m^{-2}		
无缺口	90	94
缺口	6	6

2）成形加工 聚醚酰亚胺具有热塑性塑料典型的加工性能，能用注射、挤出、吹塑等方法加工制造各种形状复杂或薄壁制品。树脂热稳定性良好，可多次加工而不分解。

表2.4-58列出了聚醚酰亚胺注射成形工艺条件。

表 2.4-58 聚醚酰亚胺注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
螺杆长径比	16~24	注射压力/MPa	70~126
螺杆压缩比	1.5~3.0	背压/MPa	0.4~3.0
料筒温度/℃		保持压力/MPa	50~80
前部	310~325	模具温度/℃	65~175
中部	315~395	螺杆转速/r·min^{-1}	50~400
后部	320~405	保压时间/s	5~10
喷嘴温度/℃	325~410	冷却时间/s	5~10

3）应用领域

① 电子电器 普通和微型继电器外壳，印刷线路板，接插件，开关底座，线圈绕线管，挠性电路，电线包覆和高精密光纤连接器等。

② 汽车 汽车的热交换器元件、汽车中的电器零件、化油器外罩和阀盖、仪表罩、高功率车灯和指示灯以及空调温度传感器等。

③ 机械 真空泵叶轮、输水管镀阀的阀件、汽缸底座及各种齿轮、轴承等。聚醚酰亚胺可用于制造尺寸精度要求很高的钟表、照相机等的精密零件。

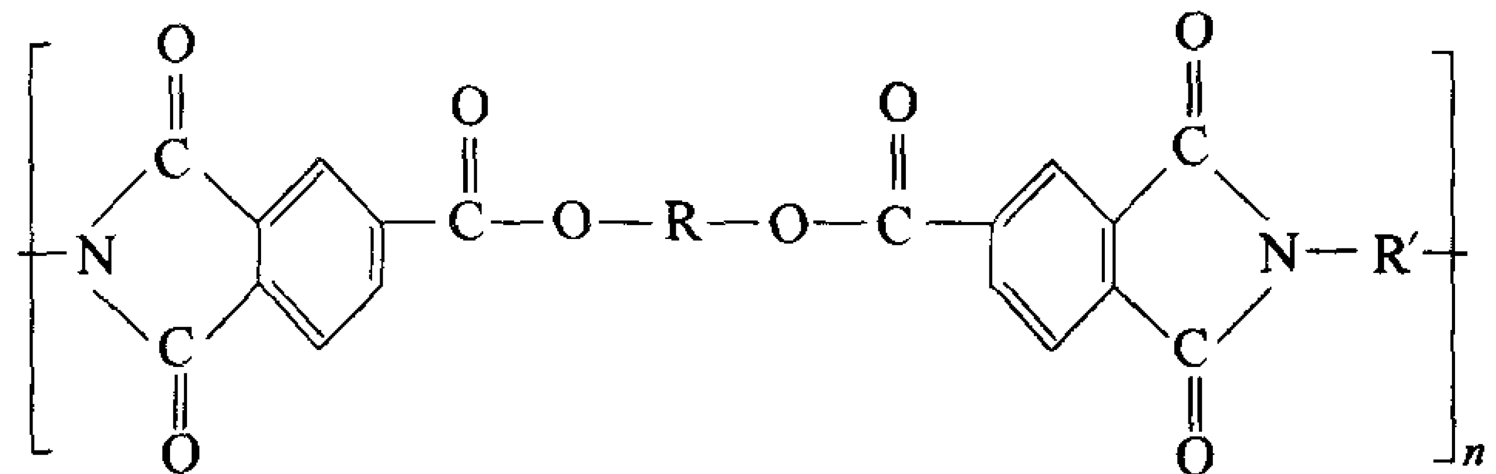
④ 食品工业 制造各种食品加工机械，微波炉中使用的食品容器，以及食品包装材料和厨房用具等。

⑤ 医疗器材 采用聚醚酰亚胺制造的医疗器材有外科手术器械的手柄、托盘、夹具，齿科用器械，医用灯反射镜，以及假肢等。

⑥ 其他 聚醚酰亚胺能形成适用于电子工业的涂层和薄膜，并可用于制造孔径小于0.1 μm、具有高渗透性的微孔薄膜。

（3）聚酯酰亚胺（polyester-imide）

结构式



1）性能 聚酯酰亚胺既具有芳香族聚酯优良的电绝缘性能和力学性能。又具有聚酰亚胺的耐高温等特性，且耐化学药品性良好，加工性优于均苯型聚酰亚胺，在230~240℃温度下可使用 2×10^4 h。表2.4-59示出了使用不同种类二元胺制得的聚酯酰亚胺塑料的力学性能。

表 2.4-59 聚酯酰亚胺塑料的力学性能

项目	不同种类二元胺制得的聚酯酰亚胺		
	4，4′-二氨基二苯醚	4，4′-二氨基二苯基甲烷	二氨基二苯醚和二氨基二苯基甲烷各占50%（摩尔）
拉伸强度/MPa			
23℃	103	100	157
200℃	43.4	42.7	68.3
拉伸弹性模量/GPa			
23℃	3.03	3.75	5.45
200℃	1.33	1.32	2.44
断裂伸长率/%			
23℃	14	6	6
200℃	23	2	11

由聚酯酰胺酸制得的聚酯酰亚胺薄膜为坚韧的淡黄色透明薄膜，使用温度可达230℃，并在此温度下仍能保持良好的物理力学性能。其高温氧化稳定性不如均苯型聚酰亚胺，但比聚酯薄膜好。表2.4-60示出了聚酯酰亚胺薄膜的性能。

表 2.4-60 聚酯酰亚胺薄膜性能

项目	国产薄膜	美国 GE 公司薄膜
拉伸强度/MPa	100~110	105
断裂伸长率/%	14.7	14.0
长期耐热性		240℃，1 000 h
表面电阻率/Ω	1.98×10^{16}	
介电常数（10^6 Hz）	2.71	3.10
介质损耗因数（10^6 Hz）	6.9×10^{-3}	
（10^3 Hz）		6.0×10^{-3}
介电强度/kV·mm^{-1}	154	

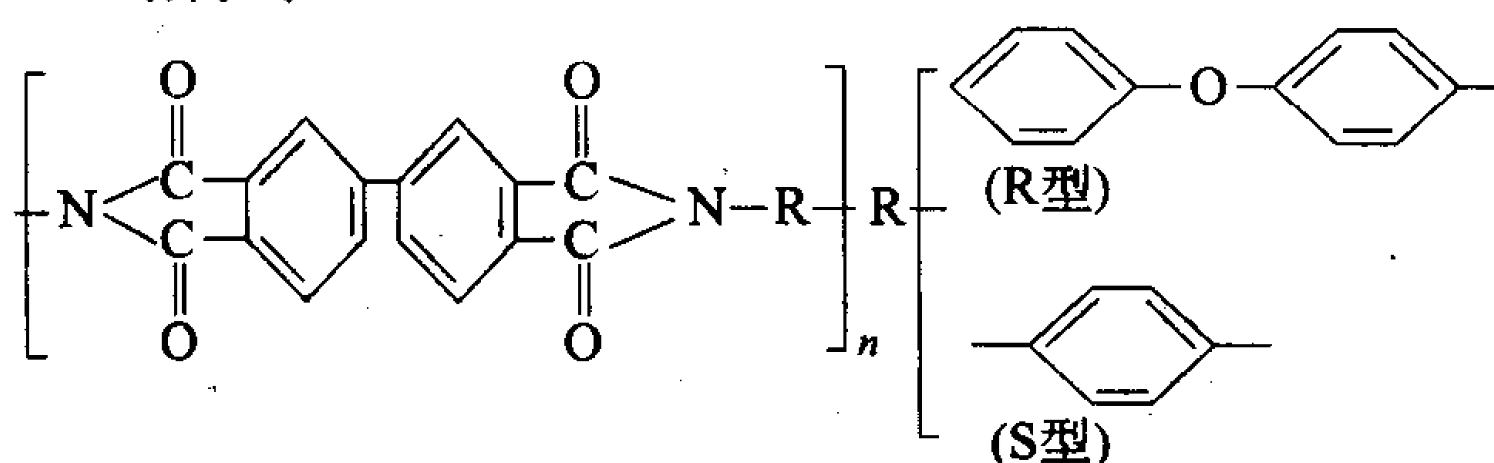
2）加工和应用　聚酯酰亚胺可加工成薄膜和塑料，薄膜的加工工艺和均苯型聚酰亚胺相似，只是酰亚胺化温度比均苯型聚酰亚胺低些。合成反应制得的聚酯酰胺酸溶液，通过浸渍法或流延法加工成薄膜，酰亚胺化温度一般为250～300℃。

塑料的加工工艺是，先由聚酯酰胺酸制成模塑粉，再由模塑粉经模压成形制得聚酯酰亚胺塑料。

聚酯酰亚胺主要用于制作耐热绝缘薄膜，F、H级绝缘漆，电缆被覆层，半导体封装料及纤维等。

(4) 联苯型聚酰亚胺（biphenyl polyimide）

结构式



联苯型聚酰亚胺薄膜是日本宇部兴产（株）在20世纪80年代初独自研制成功的一种新型线性聚酰亚胺，二酐组分是联苯四甲酸二酐，二胺组分是二氨基二苯醚或对苯二胺，根据二胺结构的不同，与二氨基二苯醚聚合的为R型，与对苯二胺聚合的为S型。商品名称Upilex。

1）联苯型聚酰亚胺薄膜的性能

① 物理力学性能　表2.4-61为联苯型聚酰亚胺薄膜的的拉伸特性，并和Kapton薄膜作了对比。从表中可以看出，联苯型S的机械强度最高，常温下，抗拉强度400 MPa，弹性模量达9 GPa，Upilex－S是Kapton和Upilex－R薄膜抗拉强度和弹性模量的2倍，即使在200℃下，也能保持300 MPa和5.6 GPa，比其它薄膜在常温时的数值还要大。

R型则具有断裂伸长率大的特点，200℃下拉伸断裂伸长率为160%，300℃时达到250%。可和一般的热塑性薄膜一样地挤出加工成形。所以，R型抗撕裂强度大，耐曲折，是一种强韧的薄膜。

表2.4-61　联苯型聚酰亚胺薄膜的拉伸特性

项目指标		Upilex 薄膜		Kapton 薄膜
		R型	S型	
拉伸强度/MPa	25℃	200	400	176
	200℃	155	300	120
断裂伸长率/%	25℃	110	30	70
	200℃	160	43	90
拉伸弹性模量/MPa	25℃	3 800	9 000	3 020
	200℃	2 400	5 600	1 830

表2.4-62　联苯型聚酰亚胺薄膜的电性能

项目指标	单位	R型		S型	
		25℃	200℃	25℃	200℃
介电强度	kV·mm^{-1}	272	288	264	268
介电常数		3.5	3.3	3.5	3.3
介质损耗因素		0.001 4	0.004 0	0.001 3	0.007 8
体积电阻率	Ω·cm	10^{17}	10^{15}	10^{17}	10^{16}
表面电阻率	Ω	> 10^{16}		> 10^{16}	

② 电气性质　R型和S型的电气性质与Kapton薄膜具有相似的特性。其25 μm厚薄膜的介电强度室温下为280 kV/mm，至200℃左右也不降低。介电常数、介电损耗角正切值会受温度影响，即使如此，在200℃介电常数3.0～4.0，介电损耗角正切值小于0.008（见表2.4-62）。

③ 耐热性　联苯型聚酰亚胺薄膜具有热稳定的化学结构，Upilex－R的热起始分解温度是570℃，Upilex－S为640℃，是有机化合物中最高的热分解温度。Upilex－R型的玻璃化转变温度（T_g）是285℃，Upilex－S的T_g超过500℃以上，Kapton薄膜介于这两者之间。联苯型聚酰亚胺薄膜比Kapton薄膜的热导率大，从表2.4-63可见，Upilex－S是其他薄膜的1.6～1.7倍，所以吸、散热性好。另外，Upilex和Kapton薄膜都具自熄性，为UL94 V－0级或VTM－0级，氧指数都在50以上。

表2.4-63　聚酰亚胺薄膜的热导率

薄膜种类	厚度/mm	C－Matic 法 /W·(m·K)$^{-1}$	TC－3000 法 /W·(m·K)$^{-1}$
Upilex－S	0.075	0.31	0.29
	0.125	0.30	0.28
Upilex－R	0.075	0.24	0.24
	0.125	0.26	0.23
Kapton	0.075	0.19	0.17
	0.125	0.17	0.17

④ 耐药品性　Upilex薄膜和Kapton薄膜几乎不溶于任何溶剂，耐化学药品性非常好。但它们耐碱性较差。10%烧碱溶液中浸渍5天，Upilex薄膜基本保持了初期强度的80%以上。它们的耐酸性能比耐碱性能要好得多，Upilex薄膜具有优异的耐酸性能及较好的耐碱性能。

⑤ 吸湿性　聚酰亚胺薄膜比聚酯薄膜吸水率较大，这主要是因为分子内酰亚胺基团引起的。从表2.4-64中看出，Upilex－R、S薄膜比Kapton薄膜的吸水率小，其中Upilex－S型最小。

表2.4-64　聚酰亚胺薄膜的吸湿率

试验条件	Upilex		Kapton
	R型	S型	
水中23℃ 24 h	1.3%	1.2%	2.1%
50℃ RH60%	1.1%	0.9%	1.5%

⑥ 透气性　联苯型聚酰亚胺薄膜透气性非常小，表2.4-65是薄膜透过各种气体的数值。

表2.4-65　聚酰亚胺薄膜的透气性

气体种类	单位	Upilex		Kapton
		R型	S型	
水蒸气	g·m^{-2}·mm^{-1}	880	68	1 880
氧气	mL·m^{-2}·mm^{-1}	4 000	32	7 200
氮气		1 200		2 000
二氧化碳		4 600	48	2 0000
氦气		88 000		128 000

⑦ 尺寸稳定性　Upilex－S型薄膜高温下的收缩率非常小，高温下尺寸稳定，这一特性非常适合应用于密集的大型印刷线路板上。从线膨胀系数来看，也是Upilex－S型薄膜最小，几乎和铜箔材料的线膨胀系数差不多，见表2.4-66和表2.4-67。

表 2.4-66 聚酰亚胺薄膜高温收缩率

薄膜种类	250℃	400℃
Upilex - R	<0.25%	<1.3%
Upilex - S	<0.13%	<0.3%
Kapton	<0.5%	<1.5%

表 2.4-67 聚酰亚胺薄膜的线胀系数

$10^{-6}K^{-1}$

温度范围	Upilex		Kapton
	R-型	S-型	
23~100℃	17	8	18
100~200℃	41	10	31
200~300℃	46	16	49
300~400℃		24	78
23~250℃	32		
23~400℃		15	45

⑧ 其他的性能　联苯型聚酰亚胺薄膜的耐辐照性最好。0.7 MPa 的氧气压力下采用 Co-Cr 线照射，当照射量达到 10MGy 时，R 型薄膜的断裂伸长率仍保持原来的 85% 以上。此外，Upilex-R 薄膜对紫外线照射也很稳定，说明它还具有良好的耐候性。

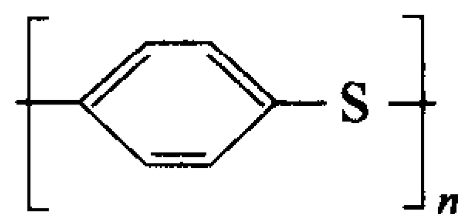
Upilex 除了 R 型、S 型之外，还有其他特殊品种规格。C 型薄漠是在联苯型聚酰亚胺薄膜的单面或双面涂复聚氟乙丙烯共聚物或聚四氟乙烯后制得的薄膜，该膜热封性好，耐酸碱性更佳。一般的 Upilex 薄片制膜厚度达不到 125 μm，而宇部兴产（株）开发成功了 250 μm 以上甚至 5 mm 厚的薄片以满足用户的要求，薄片材料仍然保持着 R 型薄膜的性能。Upilex 带是用联苯型聚酰亚胺薄膜在无缝滚筒上加工而成。它作为一种特殊的耐热带子而得到开发应用。

2）联苯型聚酰亚胺薄膜的制备　联苯型聚酰亚胺薄膜的成膜工艺技术采用日本高分子研究所 1979 年研制成功的技术——流延制膜。其特点是采用一步法，在特殊的溶剂中直接合成聚酰亚胺溶液，制膜时仅让溶剂挥发出去即可。用这种方法成膜，表面缺陷很小。

3）联苯型聚酰亚胺薄膜的应用：①柔性印刷线路板（FPC）；②薄膜载体；③高密度磁性记录用的载体。

3 聚苯硫醚和改性聚苯硫醚

结构式



3.1 聚苯硫醚及其增强改性

（1）性能

1）物理力学性能　聚苯硫醚及其增强改性（PPS）是刚性的苯环和柔性的硫原子交替排列构成的线型高分子，具有优良的耐热性、阻燃性、耐化学药品性。但未改性的 PPS 的抗拉强度、抗弯强度和抗冲强度在工程塑料中仅属中等水平，伸长率也较低，因此，PPS 大多添加玻璃纤维、碳纤维或无机填料等增强、填充改性，使其在保持耐热性、阻燃性和耐化学药品性的同时，提高它的机械强度。

当玻璃纤维含量在 40%~50%（质量分数）范围内时，拉伸强度和抗冲强度最大。弯曲弹性模量随玻璃纤维含量的增加而增大。当玻璃纤维含量在 20% 以上，热变形温度达到恒定值（260℃）；当玻璃纤维含量在 30% 以上，成形收缩率相当低，约为 0.3%~0.4%。添加玻璃纤维还可有效地抑制 PPS 树脂熔体流动性过大的弊病。目前，玻璃纤维的添加量一般在 40% 左右。

由于 PPS 树脂伸长率小，是脆性材料，所以在 PPS 中添加无机填料进行改性缺乏实用价值。实际应用中均采用无机填料和玻璃纤维并用的方式。依靠玻璃纤维保证其优良物理力学性能的同时，无机填料则具有降低成形时的翘曲，改善电气绝缘性能（耐电弧性和耐漏电痕迹性），改善尺寸稳定性和提高其耐蠕变性等作用。

在 PPS 树脂中添加碳纤维，可制得具有高刚性的复合材料。

表 2.4-68 列出了 Phillips Petrolium 公司的 PPS 产品 Ryton R-6（未改性 PPS）、R-4（含 40% 玻璃纤维）、R-8（含 25% 玻，30% 碳酸钙）的物理力学性能。从表中可知，PPS 具有极好的刚性，通过添加玻璃纤维，其刚性还能进一步提高。以玻璃纤维含量为 40% 的 R-4 为例，其弯曲弹性模量可高达 11.95 GPa，这在热塑性工程塑料中是少见的。另外，用质量轻、刚性高的碳纤维增强的 PPS（R-6），弯曲弹性模量可高达 22 GPa。PPS 无论在长期载荷下还是在热载荷下，都具有良好的耐蠕变性能。

表 2.4-68 PPS 的物理力学性能

项目	R-6（未改性）	R-4（含 40% 玻璃纤维）	R-8（含 25% 玻璃纤维，30% $CaCO_3$）
相对密度	1.36	1.60	1.80
吸水率(23℃,24 h)/%	<0.02	<0.05	<0.03
拉伸强度/MPa	67	137	98.5
伸长率/%	1.6	1.3	0.7
弯曲强度/MPa	98	204	136
弯曲弹性模量/GPa	3.87	11.95	12.60
压缩强度/MPa	112	148	
冲击强度/$J\cdot m^{-1}$			
无缺口	110	340	120
缺口	27	76	27
洛氏硬度（R）	123	123	121

PPS 的硬度较高和流动刚性磨料磨损量较小。PPS 与聚四氟乙烯、二硫化钼或碳纤维等复合可进一步降低它的摩擦系数和磨损量，并表现出极其优异的无油润滑的滑动特性。表 2.4-69 示出了用圆锥形磨损试验机和流动磨料法（ASTM-D1242A）测定的 R-4、R-6PPS 的磨损量。

表 2.4-69 PPS 的耐磨损性能

项目	R-4	R-6
邵氏硬度/D	89	84
磨损量/g·（1 000 r）$^{-1}$	0.07	0.04

注：载荷 1 kg，磨损轮 CS-10。

2）热性能和阻燃性　PPS 的耐热性和阻燃性优异（表 2.4-70）。玻璃纤维增强 PPS 的热变形温度（1.82 MPa 载荷）大于 260℃，如此高的耐热性能，在热固性塑料中也不多见。

PPS 优异的耐热性能还表现在高温热老化后的强度保持率上（表 2.4-71、表 2.4-72）。由于 PPS 的结晶度较高，它的机械强度随温度的升高下降较小，在 200℃ 下仍能保持较高的机械强度。玻璃纤维增强 PPS 在 100℃ 的机械强度通常可保持初期值的 80% 以上，200℃ 下仍能保持 50% 左右。

表 2.4-70 PPS 的热性能和阻燃性

项目	R-4	R-8
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	2.9	2.8
热导率/W·$(m·K)^{-1}$	0.23	
热变形温度（1.82 MPa）/℃	260	260
UL 温度指数/℃	200～220	
氧指数/%	47	53
阻燃性（UL94）	V-0	V-0

表 2.4-71 PPS 热老化后的拉伸强度保持率

加热时间/h	拉伸强度保持率/%			
	40%玻纤增强		玻纤及无机物填充	
	175℃	230℃	175℃	230℃
0	100	100	100	100
250	97	78	99	100
500	88	75	99	90
1 000	86	73	99	89
2 500	84	73	99	89
5 000	79	65	87	82
7 500	57	55	85	81
10 000	55	47	72	80

表 2.4-72 R-4 PPS 在 232℃下持续加热一年过程中机械强度的变化情况

加热时间/720 h	抗弯强度/MPa	拉伸强度/MPa
0	204	134
1	169	84
2	134	84
4	127	84
7	120	84
10	91	77
12	63	49

热失重分析表明，在 500℃以下的空气和氮气中，PPS 没有明显的质量损失，只有在 700℃空气中才会完全分解。惰性气体中，升温至 1 000℃时，残重率为 40%左右。PPS 比 PTFE 热稳定性更好。

PPS 的阻燃性能非常突出。大多数工程塑料为了提高阻燃性能，通常都需要加入一定量的阻燃剂。而阻燃剂（多卤化物、含磷和含硫有机化物、三氧化二锑等）往往会影响制品的电性能；一旦燃烧，有些阻燃剂会放出腐蚀性的有毒气体；成形加工时还会对设备、模具造成一定程度的腐蚀。PPS 分子结构中含有硫原子，本身即具有阻燃作用，因此无需加入阻燃剂就可以达到 UL94-V0 级。PPS 的氧指数为 47，接近阻燃性极其优异的聚氯乙烯，为不燃物。

3）电性能 PPS 与其他工程塑料相比，介电常数较小，介电损耗角正切很低。在高温、高湿下仍能保持良好的电性能。无论改性与否，PPS 的电性能随温度和湿度的变化都比较小，在宽广的温度和频率范围内都有稳定的介电性能。表 2.4-73 和表 2.4-74 分别列出了未改性 PPS（R-6）和玻璃纤维增强 PPS 的电性能，表 2.4-72 列出了玻璃纤维增强 PPS 在受潮情况下的电性能。

通常，热塑性塑料的耐电弧性要低于热固性塑料，但 R-8PPS 的耐电弧性高达 185 s，和不饱和聚酯/玻璃纤维增强模塑料（BMC）、蜜胺塑料等热固性塑料处于同一水平，成为在电气材料中有可能取代热固性塑料的一种热塑性塑料。

表 2.4-73 未改性 PPS（R-6）的电性能

项目	26.6℃	100℃	147℃
介电常数			
10^3 Hz	3.2	3.1	3.3
10^6 Hz	3.1	3.0	3.1
介质损耗因素			
10^3 Hz	0.000 38	0.000 48	0.006 8
10^6 Hz	0.000 38	0.000 59	0.005 7
介电强度/kV·mm^{-1}	15.0		
体积电阻率/Ω·cm	4.5×10^{16}		

表 2.4-74 玻璃纤维增强 PPS 的电性能

项目	R-4	R-8
介电常数		
25℃，10^3 Hz	3.8	4.6
25℃，10^6 Hz	3.8	4.2
介电损耗角正切		
25℃，10^3 Hz	0.001 0	0.017
25℃，10^6 Hz	0.001 3	0.016
体积电阻率/Ω·cm	4.5×10^{16}	3.0×10^{16}
介电强度/kV·mm^{-1}	17.7	13.4
耐电弧性/s	34	185

表 2.4-75 玻纤增强 PPS 在受潮情况下的电性能

项目	R-4		R-8	
	10^3 Hz	10^6 Hz	10^3 Hz	10^6 Hz
介电常数（水中浸泡 7 天后）	3.9	3.9	5.3	4.7
介质损耗因素（水中浸泡 7 天后）	0.003 2	0.007 2	0.028	0.042
体积电阻率/Ω·cm（水中浸泡 7 天后）	1.7×10^{16}	1.7×10^{16}	2.7×10^{14}	2.7×10^{14}
表面电阻率/Ω(60℃，65%RH，14 天后）	1×10^{11}	1×10^{11}	5.6×10^{7}	5.6×10^{7}

4）耐化学药品性 PPS 树脂耐化学药品性能优异。在众多的塑料中，PPS 对普通化学药品的抵抗能力仅次于聚四氟乙烯。在 200℃以下，PPS 几乎不溶于所有有机溶剂；除氧化剂外，PPS 几乎耐所有酸、碱、盐，是一种耐腐蚀性优异的材料。表 2.4-76 列举了 PPS 树脂与其他工程塑料经浸泡各种化学溶液后，抗拉强度保持率的对比情况。

表 2.4-76 PPS 树脂与其他工程塑料在各种介质中拉伸强度保持率对比

介质	拉伸强度保持率/%				
	PPS	PA66	PC	PSF	MPPO
37%盐酸	100	0	0	100	100
10%硝酸	96	0	100	100	100
30%硫酸	100	0	100	100	100
85%磷酸	100	0	100	100	100
30%氢氧化钠	100	89	7	100	100
28%氢氧化铵	100	85	0	100	100
水	100	66	100	100	100
三氯化铁	100	13	100	100	100
次氯酸钠	84	44	100	100	100

续表 2.7-76

介质	拉伸强度保持率/%				
	PPS	PA66	PC	PSF	MPPO
溴水	64	8	48	92	87
丁醇	100	87	94	100	84
苯酚	100	0	0	0	0
丁胺	50	90	0	0	0
苯胺	96	85	0	0	0
丁酮	100	87	0	0	0
苯甲醛	84	98	0	0	0
氯苯	100	73	0	0	0
氯仿	100	57	0	0	0
醋酸丁酯	100	89	0	0	0
邻苯二甲酸二丁酯	100	90	46	63	19
二噁烷	88	96	0	0	0
丁醚	100	100	61	100	0
柴油	100	86	99	100	0
煤油	100	87	100	100	36
甲苯	98	76	0	0	0
苯基腈	100	88	0	0	0
硝基苯	100	100	0	0	0

注：浸泡条件 93℃，24 h

5）耐候性和耐辐射性　PPS 耐候性良好。表 2.4-77 列出了 R－4 PPS 用风蚀试验机测定的耐候性。经 3000h 风蚀，R－4 PPS 的模量基本上没有下降，拉伸强度也仅有少量降低，但制品表面略有起皱现象。PPS 耐辐射性也十分优良（表 2.4-78）。它对紫外线和 Co^{60} 射线稳定，即使在较强的 γ 射线、中子射线辐照下，也不会发黏或分解。

表 2.4-77　R－4 PPS 的耐候性

风蚀时间/hr	弯曲弹性模量/GPa	拉伸强度/MPa
0	14.76	168.7
200	14.76	168.7
400	14.76	161.7
600	14.06	161.7
1 000	14.06	154.6
1 500	14.06	154.5
2 000	14.06	126.5
3 000	14.06	126.5

表 2.4-78　辐射线对 R－4 PPS 力学性能的影响

辐射剂量/Gy		抗弯强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa
0		201.7	13.36
中子射线	5×10^6	203.9	13.40
	1×10^7	203.2	13.22
γ 射线	5×10^6	208.8	12.70
	1×10^7	212.3	12.94
	5×10^7	200.4	12.79

（2）技术标准

表 2.4-79 列出广州市化工研究所 PPS 企业标准的技术指标。

（3）成形加工

1）成形特性

表 2.4-79　广州市化工研究所 PPS 企业标准的技术指标

项目	PPS	增强 PPS
玻璃纤维含量/%	0	40±2
拉伸强度/MPa	≥54.4	≥118
弯曲强度/MPa	≥80.4	≥196
压缩强度/MPa	≥179	
冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$		
无缺口	≥7.2	≥25.0
缺口	≥4.6	≥9.8
吸水性/%	≤0.05	
马丁耐热/℃	≥102	
介电常数		≤4.0
介质损耗因素		$\leqslant1\times10^{-2}$
表面电阻率/Ω		$\geqslant10^{14}$
体积电阻率/Ω·cm	$\geqslant2.8\times10^{16}$	$\geqslant10^{15}$
介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	≥26.6	≥15.0
摩擦系数（Amsler 机）	0.34	
痕迹宽度/mm	8.75	

① 交联处理　直接合成的 PPS 分子量较低（一般为 2 万左右）、结晶度较高（75%左右），为白色粉末，熔点约为 285℃，除用于喷涂外，无法进行模压和注射成形。一般模压和注射成形的 PPS，必须经交联处理，使分子量进一步提高。

PPS 的交联分为热交联和化学交联，目前以热交联法为主。

PPS 可以在其熔点以下热交联处理，但分子量增长的过程十分缓慢，低于 150℃时，甚至不交联，但温度较低可避免生成不溶不熔的高度交联产物。PPS 大多在其熔点以上的温度下热交联处理，当高于 350℃时，交联速度很快，容易发生高度交联。

熔融指数和熔体黏度的变化，能表征 PPS 热交联后分子量的变化情况。随着热处理时间的延长，熔融指数下降，而熔体黏度上升。PPS 热处理时间与特性黏度呈近似线性关系。熔融指数的下降速度随热处理温度的升高而加快。在 150℃，PPS 熔融指数经 180 h 基本不变化，而 400℃、8 h 后，熔融指数即可从 1 700 g/10 min 迅速降至接近零。

PPS 的化学交联处理是采用加入交联促进剂的方法进行的。常用的交联促进剂有氧化锌、氧化铅、氧化镁、氧化钴等金属氧化物，以及酚类化合物、硫酸盐、醌类化合物、过氧化氢、碱金属和碱土金属的次氯酸盐等。此外，还可采用卤化法、硝酸氧化法，以及加入沸点为 250～350℃的芳香族化合物或卤代芳香族化合物（如联苯、三氯代联苯等）或对氨基苯酚、多酚等化学交联处理的方法。

② 流动性　PPS 塑料虽然有多种品级，但最常用的是 40%（质量分数）玻璃纤维增强品级，它在熔融状态下的流动性良好，可成形壁厚为 0.3～0.5 mm 的薄壁制品。由于成形性优良，一次可制得10～60 个电子零件。

③ 尺寸稳定性　PPS 的成形收缩率、线膨胀系数都较小，因此制品尺寸稳定好，翘曲较小。PPS 的吸水率和吸油率小，而且耐化学药品腐蚀，在潮湿、有油及腐蚀性气体环境中，PPS 制品仍具有优良的尺寸稳定性（表 2.4-80、表 2.4-81）。PPS 的吸湿率很小，可不经预干燥而直接成形，但近年来，由于对成形制品的精度要求越来越高，大多成形前预干燥。预干燥条件：120℃、5h 或 150℃、3 h。

2）注射成形　注射成形为 PPS 塑料的主要成形方法，不论是纯 PPS 树脂还是增强 PPS 塑料都可用这一方法加工成形。

① 设备　PPS 流动性好，可用一般热塑性塑料所采用的

表 2.4-80　PPS 制品的吸水性

品级	水中浸泡时间/h	温度/℃	质量增加率/%
R-4	2	100	0.081
	6	100	0.131
	24	25	0.008
	48	50	0.047
R-6	2	100	0.119
	6	100	0.193
	24	25	0.013
	48	50	0.086

表 2.4-81　PPS 制品的吸油性

品级	油中浸泡时间	温度/℃	质量增加率/%	拉伸强度保持率/%	伸长保持率/%
R-4	24 h	25	0.014	100	100
	24 d	93	0.029		
R-6	24 h	25	0.027	86.4	100
	24 d	93	0.038		

柱塞式或螺杆式注射机成形，较多采用往复式螺杆注射机。注射设备的加热能力如达到 350℃，注射压力达到 150 MPa，就能满足 PPS 注射成形的要求。注射机的喷嘴结构，以带有防止流料锁模装置的针形浇口为宜。

PPS 高温成形时，不分解放出腐蚀性气体，因此注射设备无需使用特殊的材料和其他防腐措施。

② 模具　PPS 注射成形的模具应留有排气孔，否则，物料和模具的温度较高，使模具填充不良。模温一般控制在 120℃以上，通常的热塑性塑料所采用的热水循环式模具结构不能满足要求，而多采用移动式或固定式加热片装置。模具浇口形状取决于 PPS 制品的形状。PPS 成形后制品硬度大，成形收缩率小，不能采用潜伏形浇口，通常可采用边部型、针尖型或扇型浇口。为了便于脱模，模具设计时一般应有较大的倾斜角。

③ 成形工艺　PPS 注射成形的料筒温度控制在 290～360℃范围内。随着温度的升高熔体黏度下降较快，对于 R-4 PPS 来说，料筒温度一般控制在 310～320℃内。

模具温度可选用较宽的范围，但以避开玻璃化转变温度转变区（90～95℃）为好。低温模具可选择 35～75℃；高温模具可选择 120～180℃。一般情况下，使用高温模具时，成形件脱模容易，制品表面粗糙度小，结晶度高，热变形温度较高，尺寸稳定，但机械强度较低。表 2.4-82 列举了不同模具温度下 PPS 制品的结晶度。

应当指出，采用低温模具成形时，制品热处理后也能得到在高温模具中成形具有的结晶度。例如，在 38℃模具中成形的 PPS 制品结晶度小于 5%，但成形后在 204℃下热处理 30 min，其结晶度可提高到 60%左右。

表 2.4-82　不同模具温度下 PPS 的结晶度

模具温度/℃	结晶度/%	模具温度/℃	结晶度/%
38	<5	150	48
95	8	200	51
120	37		

3）压制成形　对于一些批量不大的 PPS 特殊制品或大型制品，可压制成形。它通常是先将物料在模具中冷压，然后把模具放在加热炉内升温到熔融温度以上，再二次压制后冷却而成。在压制成形过程中，物料预热温度和时间是两个重要的影响因素。

交联程度对制品的性能也有一定影响。250℃下热交联处理时间对 PPS 模压制品性能的影响情况列于表 2.4-83。交联程度一般控制为熔融指数在 50～100 g/10min 范围内。

若采用的 PPS 为 40%玻璃纤维增强的品级，熔融指数为 50 g/10 min，预热温度 380℃，预热时间 20 min。当模压压力大于 20 MPa 时，制品的密度趋于恒定，保持在 1.6 g/cm³ 左右；而抗冲强度和抗弯强度在模压压力为 40～60 MPa 时出现最大值。因此，模压压力确定在 40 MPa 左右是适宜的。

表 2.4-83　250℃下热交联处理时间对 PPS 模压制品性能的影响

项目	250℃下热交联处理时间/h				
	0	2	5	10	15
熔体流动速率/g·(10 min)⁻¹	320	200	118	48	20
冲击韧度/kJ·m⁻²	11.3	34.9	37.8	38.9	37.0
弯曲强度/MPa	49.9	68.2	151.1	164.7	166.4

4）喷涂成形　PPS 的喷涂成形与一般树脂所采用的方法基本相同，但 PPS 的处理温度较高，需在 300℃以上，有时甚至高达 370℃，而喷涂工艺较为简便。目前，经常采用的是悬浮喷涂法和悬浮喷涂与干粉热喷混合法。这两种方法都是将 PPS 喷涂到金属表面，经塑化、淬火得到一层与金属紧密贴合的保护膜。

5）挤出包覆成形　挤出包覆成形可以制得小直径导线外皮。PPS 需进行交联处理，使熔融指数达到 100～150 g/10 min。可采用高密度聚乙烯的成形加工挤出机类型（螺杆直径 12～15 mm，螺杆长径比 40，挤出成形温度 300～315℃）。

在挤出包覆细导线薄外皮时，物料在料筒内的停留时间不能过长，以避免物料进一步交联，使熔融指数发生变化。当被包覆的导线离开挤出机机头时，应在冷水中淬冷。若用空气冷却，将会使包覆层变脆，在绞盘或牵引辊上折裂。一般当导线外皮的厚度为 0.05～0.08 mm 时，应在离开机头 2～3 cm 以内立即进行冷却，这样可得到韧性外皮。为了提高包覆导线的高温使用性能，还可将包覆导线在 370℃的烘箱中处理一段时间。表 2.4-84 列出了 PPS 挤出包覆导线的性能。

表 2.4-84　PPS 挤出包覆导线的性能

项目	数值	项目	数值
厚度/mm	0.13	塑性流动温度/℃	270
伸长率/%	30	热冲击性（正常）/℃	250
介电强度/kV·mm⁻¹	53.0		

（4）应用领域

PPS 作为优良的电绝缘材料、结构材料和防腐蚀树料，广泛用于电子电器、汽车和机械等领域。在日本，其用途在各个领域所占的比例为：电子电器 40%，汽车 30%，机械 20%，其他 10%。

1）电子电器　在电动机和发电机中，PPS 已被用于制造电刷、电刷托架、启动器线圈、屏蔽罩、叶片、转子绝缘部件等。如由 PPS、石墨、铜的复合材料制造的铜接触器，可用作发电机含铜电刷。由 PPS 和炭粉经冷压、烧结制得的炭刷，可满足含铜电刷的要求，且价格下降，使用寿命显著提高。玻璃纤维增强 PPS 还可用作电动机的体型转子。

在家用电器中，PPS 可用作电视机的高电压元件外壳、高电压插座、绕线管、套箍、接线柱、端子板，CD 传感器外壳，录像机底盘，高频电子食品加热器零件以及电熨斗等。上述零部件大多采用玻纤增强 PPS 制造，主要利用了它耐热、电绝缘、成形加工容易，适宜于在高电压状态下长期使用等特点。

在电子工业中，PPS 被广泛用于制造开关、连接器、插座、印制线路板、变压器和继电器中的骨架、继电器罩壳、导杆、导板、电话装置元件、液晶投影器机架、数字显示晶体控制器外壳、集成电路底板等。上述零部件采用 PPS 制造，成本低，制品精度高，尺寸稳定。

PPS 高频性能优良，被用于制造 H 级各种绕线架，微调电容器，中波滤波器的线圈架，电子计算机基板的接线柱，音响的耐热基座，半导体加热器的绝缘环和光电管管座等。

喷涂和挤出包覆成形的 PPS，被用于导磁线外皮缠绕变压器包覆、电动机线圈大型矩形铜棒高温电缆及电阻的涂层等。

此外，微波很容易通过 PPS，用它制造的微波炉蒸煮器，大量的微波能量很容易被食物所吸收，最高使用温度可达 218℃；而且 PPS 的导热性低，食品在蒸煮后又能直接从微波炉中取出。

2) 汽车 玻璃纤维增强 PPS（R－4）、玻璃纤维增强和无机物填充 PPS（R－8）由于耐热、高模量、机械强度大、尺寸稳定和耐化学药品，所以被用作汽车交流发电机零件，点火器零件，化油器零件，各种电动机用电刷夹具，各种传感器零件，车灯反射器和灯座等（参见表 2.4-85）。

表 2.4-85 PPS 在汽车中的应用实例

零件名称	使用品级	代替材料	代替理由
排气控制阀	R－8	不锈钢、玻璃纤维增强尼龙	轻量化、耐热性、成形性
气动信号调节器	R－4	玻璃纤维增强尼龙	耐热性、成形性
曲轴位置传感器罩	R－4	玻璃纤维增强 PBT	耐化学药品性
火花塞导线绝缘罩	R－4、R－8		耐热性
转速表传感器罩	R－4		耐化学药品性
电动泵、燃料泵的叶轮及外壳	R－4	玻璃纤维增强聚甲醛	尺寸稳定性
汽缸盖	R－4		耐热性、阻燃性、成形性
交流发电机终端零件	R－4		耐热性、阻燃性、耐化学药品性、电绝缘性
碘钨灯灯座	R－4		耐热性、阻燃性、耐化学药品性、电绝缘性
汽化器头阀	R－4		耐热性、刚性、耐化学药品性
水泵叶轮	R－4、R－8	青铜	轻量化、刚性、成形性、降低成本

3) 机械 PPS 在机械设备上作为结构材料、绝缘材料、耐磨和密封材料被广泛用于制造泵体、阀门、马达绝缘体、齿轮、活塞环、轴承、仪表盘等零部件。

选用合适的复合材料，可制得从室温到高温长期使用的摩擦系数和磨损量都非常小的轴承（表 2.4-86）。PPS 还广泛用作各种阀门和管道接头。PPS 还可用作电动机的绝缘体。

表 2.4-86 各种复合材料轴承的性能

名称	磨损量/mm	磨损时间/h	摩擦系数	轴承温度/℃	最高轴承温度/℃
聚苯硫醚－二硫化钼－三氧化二锑	0.152	162	0.02～0.05	68	93
聚四氟乙烯－二硫化钼－玻璃纤维	0.063	125	0.23～0.26	158	175
聚四氟乙烯－玻璃纤维－氧化铁	0.213	117	0.20～0.30	171	260
聚酰亚胺－聚四氟乙烯－石墨	0.198	55	0.08～0.18	96	136

4) 其他 PPS 适合制造各种水管。PPS 涂料用于电解槽、反应容器、阀门及石油钻杆等，获得良好使用效果。PPS 与金属或非金属材料均黏结良好，耐高温胶黏剂是其应用的一个重要方面。

3.2 其他改性聚苯硫醚

PPS 虽具有许多优良性能，但也存在一些不足，如韧性较差；伸长率较低；熔融指数较大，成形加工中熔体黏度不够稳定；价格较高等。因此，自 PPS 开发成功后，PPS 的生产厂家就致力于 PPS 的改性研制工作，出现了许多改性品种，主要有如下几种类型。

1) 填充增强改性 PPS 采用玻璃纤维、碳纤维及云母、碳酸钙、二硫化钼、三氧化二锑等无机填料填充增强。

2) 结构改性 PPS 这类品种在 PPS 的分子主链上引入改性基团，主要品种有 PPS－PSF 嵌段共聚物、聚苯硫醚砜和聚苯硫醚酮等。

3) 共混改性 PPS 主要品种有 PPS/PA、PPS/PPO、PPS/PTFE 等聚合物合金。

4) 高分子量 PPS 是未经交联直接合成的高分子量 PPS 树脂，适宜于制造薄膜、板材和纤维。

增强填充改性 PPS 已在前面介绍了，本节介绍其他几种类型。

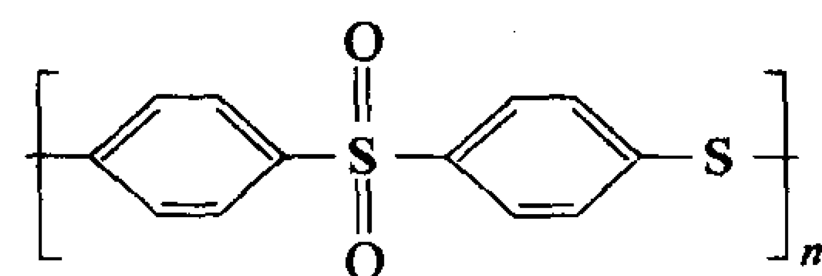
(1) 结构改性 PPS

1) 聚苯硫醚－聚砜嵌段共聚物 1987 年，大日本油墨工业公司实现了聚苯硫醚－聚砜嵌段共聚物（PPS－b－PSF）的工业化生产，商品名称 Amorvon。

为使嵌段共聚反应顺利进行，要求对两种均聚物的端基作相应的调整，一般将双酚 A 聚砜制成氯苯端基，将 PPS 制成－SNa 端基。将两种均聚物在 *N*－甲基吡咯烷酮中进行缩聚即可制得嵌段共聚物。与两种均聚物组成的共混物比较，PPS－b－PSF 强度更高，随着分子量的提高，强度还可进一步提高。

嵌段共聚物经玻璃纤维增强后，可大幅度提高其力学性能和耐热性。30% 和 40% 玻璃纤维增强 PPS－b－PSF 品种的热变形温度可达 240～260℃（1.82 MPa 载荷）；室温下的抗拉强度为 157 MPa，模量为 12.7 GPa，150℃下的强度保持率达室温的 60% 以上。此外，它在高温高湿下的尺寸变化小，阻燃性及耐化学药品性也十分优异。

2) 聚苯硫醚砜 1989 年，美国 Phillips Petroleum 公司开发成功聚苯硫醚砜（PPSS），商品名称 Ryton S。PPSS 的结构式如下：



从分子结构看，它是PPS结构中的硫原子被砜基交替取代后的产物。砜基的引入，PPSS变成了非晶聚合物。其玻璃化转变温度高达215℃，可用于制造汽车上的压力传感器、连接器等零件。

① PPSS的性能　PPSS树脂力学性能优良，其机械强度和耐热性优于PPS树脂。表2.4-87示出了Ryton S 530 PPSS树脂的性能。

表2.4-87　PPSS树脂的性能

项目	PPSS（Ryton S 530）	PPS（Ryton R-6）
拉伸强度/MPa	92.4	67.0
弯曲强度/MPa	147.6	98.0
弯曲弹性模量/GPa	3.29	3.87
悬臂梁冲击强度(缺口)/$J\cdot m^{-1}$	16.0	27.0
热变形温度（1.82 MPa）/℃	175	135
阻燃性（UL94）	V-0	V-0

PPSS耐热性优异。其玻璃化转变温度（215℃）比PPS（93℃）高122℃；热变形温度为175℃，比PPS（135℃）高40℃；热分解温度与PPS相当。与PPS一样，PPSS的阻燃性能优异，其氧指数为46%，为不燃物。

与多数无定形聚合物不同，PPSS具有优良的耐化学药品性能。除某些胺类物质外，PPSS在各种溶剂中浸泡24 h后，拉伸强度几乎不降低。表2.4-88列举了PPSS、PSF和PC三种无定形聚合物在93℃溶剂中浸泡24 h后的抗拉强度保持率。

表2.4-88　PPSS、PSF、和PC三种无定形聚合物的耐化学药品性

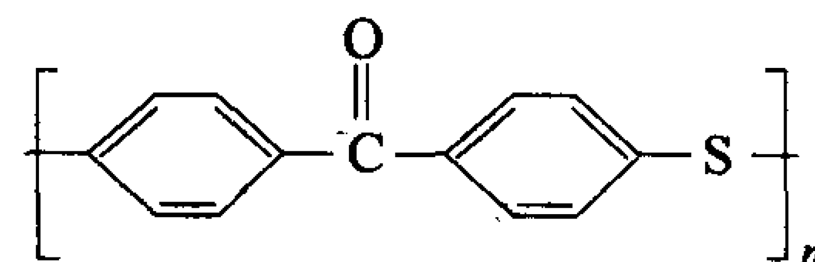
化学药品	拉伸强度保持率/%		
	PPSS	PSF	PC
浓盐酸	90	100	0
30%氢氧化钠	102	100	7
10%三氯化铁	100	100	100
水	97	100	100
醋酸	102	91	67
正丁醇	130	100	94
2-乙氧基乙醇	123	0	78
吡啶	19	0	0
正丁胺	96	0	0
甲乙酮	45	0	0
醋酸乙酯	116	0	0
四氢呋喃	38	0	0
环己烷	112	99	75
甲苯	101	0	0
间甲酚	0	0	0

② PPSS的成形加工　PPSS为无定形聚合物，呈热塑性，可注射、挤出加工。表2.4-89示出了PPSS的注射成形工艺条件。

表2.4-89　PPSS注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
预干燥条件		螺杆背压/MPa	0~0.34
温度/℃	140	模具温度/℃	121~149
时间/h	2~4	注射时间/s	5
料筒温度/℃	327~349	保压时间/s	3~5
螺杆转速	中低速	成形周期/s	15~25

3）聚苯硫醚酮　聚苯硫醚酮（PPSK）由日本吴羽化学公司于1988年开发成功并试生产。PPSK的结构式为：



PPSK的分子可看作PPS结构中的硫原子被羰基交替取代的产物，或看作聚醚酮（PEK）中的氧原子被硫原子取代的产物。

PPSK为结晶聚合物，耐热性优异，熔点高于330℃，玻璃化转变温度为150℃左右，从熔体冷却时的结晶温度大于260℃。热分解温度略高于PPS。

用玻璃纤维对PPSK进行增强，可以提高PPSK的强度、刚性和耐热性。例如，40%玻璃纤维增强PPSK的拉伸强度可达200 MPa，热变形温度（1.82 MPa）高达350℃。

PPSK与PPS有良好的相容性，可以通过共混制成聚合物合金。加入PPS可以改善PPSK在室温下的力学性能，而PPSK可提高PPS的耐高温性。除与PPS制成合金外，PPSK还可与LCP（液晶聚合物）、PTFE、PEI、PEEK、PES等耐高温树脂制成合金。

除优异的耐高温性能外，PPSK还具有优异的耐化学药品性。除浓硫酸外，它不溶于已知的有机溶剂和各种无机化学药品。

PPSK为热塑性树脂，可通过注射、挤出、层压等成形方法进行加工。PPSK树脂可通过挤出和吹塑成形等方法制成薄膜和纤维。

（2）PPS合金

1）PPS/PA66合金　对PPS而言，PA66的加入可提高PPS的抗冲强度，改善PPS的加工性能；对PA66而言，PPS的加入可提高PA66的刚性和耐热性，降低吸水率。

目前，国外生产PPS/PA66合金的厂家只有大日本墨水化学工业公司一家，商品名称DIC PPS-PN。国内北京市化工研究院开发成功，并少量生产。

PA66的溶解度参数为13.6，PPS的溶解度参数为12.5，两者的溶解度参数较为接近，具有一定的相容性，但由于两者的结构相差甚远，相容性不够理想，因此，在制造PPS/PA66合金时，最好加入相容剂。

PPS/PA66合金的制造工艺是，首先将PPS、PA66、相容剂等在混合机中混合均匀，经120℃干燥后加到螺杆挤出机中熔融混炼，温度从料筒至机头分三段控制，依次为280℃、300℃和310℃，挤出的共混物经冷却、切粒而得。

表2.4-90示出了大日本墨水化学工业公司的PPS/PA66合金DIC PPS-PN系列的性能。

表2.4-90　大日本油墨公司PPS/PA66合金的性能

项目	PN-115	PN-130	PN-215	PN-230	PPS	PA66
PPS/PA66	25/75	25/75	50/50	50/50	100/0	0/100
玻璃纤维含量/%	15	30	15	30	30	30
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.29	1.40	1.34	1.47	1.58	1.37

续表 2.4-90

项目	PN－115	PN－130	PN－215	PN－230	PPS	PA66
吸水率/%						
23℃，24 h，水中	0.60	0.50	0.40	0.30	0.02	0.70
23℃大气中平衡时	1.70	1.35	1.00	0.80		1.80
拉伸强度/MPa	118	167	108	147	137	167
弯曲强度/MPa	137	235	127	196	172	235
弯曲弹性模量/GPa	5.88	9.80	5.88	8.82	10.80	8.82
压缩强度/MPa	137	157	132	152	152	167
剪断强度/MPa	63.7	73.5	58.8	68.6	68.0	78.4
冲击强度/J·m⁻¹						
缺口	58.8	98.0	58.8	88.2	78.4	88.2
无缺口	294	490	196	392	294	588
洛氏硬度（R）	121	121	121	121	122	120
热变形温度（1.82 MPa）/℃	245	245	250	250	260	245
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	3.3	2.0	3.2	2.0	2.0	2.0
UL温度指数/℃	130～140	130～140	150～170	150～170	200～220	100～110
体积电阻率/Ω·cm	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}
介电常数	3.3	3.3	3.5	3.6	3.8	3.5
介电强度/kV·mm^{-1}	18	18	18	18	17	18

PPS－PN系列各品级大多添加玻璃纤维，因为玻璃纤维的加入可显著提高合金的耐热性和机械强度。

玻璃纤维增强PPS/PA66合金在保持优良力学性能的同时，可在170℃下长期工作，已用于汽车发动机零件、机床电器零件和电子接插件等。

2）PPS/PTFE合金　PPS/PTFE合金是研究较早，商品化也较早的PPS合金品种，由美国Phillips Petroleum公司开发成功，日本旭硝子、住友电木等公司也生产PPS/PTFE合金。

PPS具有优良的力学性能、耐热性、尺寸稳定性和耐腐蚀性，但脆性较大，耐磨性也不够理想；PTFE同样具有优良的耐热性和耐腐蚀性，而且具有良好的韧性及优异的耐摩擦磨损性能和电气特性，但是PTFE强度较低，刚性较低，耐蠕变性较差。PPS/PTFE合金则可克服两者的弱点，兼具两者的优点，是一种综合性能优良的合金材料。

PTFE分子间凝聚力小，表面活性低，缺乏和其他物质的亲和力，要使PPS和PTFE均匀共混，通常需加入含氟的相容剂。

表2.4-92列举出的PPS/PTFE合金Ryton PPS RJ系列的性能。

表2.4-91　PPS/PTFE合金Ryton PPS RJ系列的性能

项目	RJ－4300	RJ－4315	RJ－4001	RJ－2315
相对密度	1.45	1.54	1.69	1.65
拉伸强度/MPa	177	118	73.5	127
伸长率/%	1.3	0.9	0.5	1.5
弯曲强度/MPa	245	147	108	157
弯曲弹性模量/GPa	19.6	17.7	14.7	8.83
压缩强度/MPa	196	118	83.4	123
冲击强度/J·m⁻¹				
缺口	58.8	49.0	29.4	58.8
无缺口	294	245	88	245
洛氏硬度（R）	122	118	118	118

续表 2.4-91

项目	RJ－4300	RJ－4315	RJ－4001	RJ－2315
静摩擦系数（294.2 kPa）	0.23	0.16	0.12	0.15
动摩擦系数（294.2 kPa，v＝20 cm/s）	0.20	0.10	0.07	0.17
Tabor磨损（CS－17轮，荷重1 kg）/mg	70	55	50	70
热变形温度（1.82 MPa）/℃	＞260	＞260	＞260	＞260
热导率/W·(m·K)⁻¹	0.42	0.35	0.35	0.29
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	1.0	1.2	2.0	2.7
阻燃性（UL94）	V－0	V－0	V－0	

PPS/PTFE合金可通过注射、挤出等方法成形加工，主要用于制造要求强度高、耐冲击、耐化学药品的各种机械设备的壳体和罩盖，以及要求强度高、耐热的齿轮、轴承等。

3）PPS/PI合金　在PPS和聚酰亚胺分子主链上，芳香环均占有较大的比例，这种结构上的相似性使它们具有较好的相容性。

PPS的价格远低于聚酰亚胺，熔融流动性好；而均苯型聚酰亚胺不溶不熔，难以成形加工。PPS/PI合金，能保持聚酰亚胺的耐热性和电气绝缘性优异的特点，且可降低成本，还可用挤出法和注射法成形加工。

PPS/PI合金的熔融流动性和成形加工性与两者的共混比例关系密切，一般当PPS含量为20%时，即可熔融流动；含量为50%时，可获得优良的成形加工性能。

采用聚酰胺亚胺共混改性PPS，其力学性能更好，更易成形加工；再加入填料改性后，可制造高强度的耐热结构部件。

4）PPS/PAR合金　用高分子量的线型聚酯与PPS共混改性，可得到耐热性优良、高强度的热塑性品种，其中尤以聚芳酯共混改性PPS为最好。

虽然PAR具有优良的耐热性、电气绝缘性和力学性能，但由于熔融温度过高，成形加工比较困难，且耐腐蚀性和阻燃性不够理想，而PPS具有优异的耐腐蚀性，熔融流动性好，不足之处是韧性较差，抗冲强度不够高。将两者混合进行共混改性，则能取长补短，共混物能兼具两者的优点。

PPS与PAR的共混比例，可在80∶20～20∶80的范围内变化。将两者的粉料在V型混合机中混合均匀，经真空干燥后，加入到双螺杆挤出机中，经熔融混炼、冷却、切粒后得到PPS/PAR合金。

5）PPS/PS合金　PPS与PS均为脆性材料，但PPS掺混PS后抗冲强度可得到明显改善。PPS与ABS共混，增韧效果更为突出。

此类共混物在增韧PPS的同时还大大改善了PPS的成形性能，使其可在较低的温度和压力下成形。共混物的拉伸强度和热变形温度有所下降是其不足。

表2.4-92列举了PPS与PS、ABS共混物注射成形条件及性能。

另外，PPS与PPO的共混物也是一种重要的合金材料，这里不再赘述。

（3）高分子量PPS

1）高分子量PPS的合成　如前所述，PPS是由硫化钠或硫黄与对二氯苯在极性溶剂中缩聚制得。按前述工艺条件制得的PPS，分子量较低，还需在空气中略高于其熔点的温度下进行热交联处理，才能提高分子量，获得优良的综合性能。而且通常只能用来制备注射制品、模压制品和作为金属制件的涂层，不能用于制造薄膜和纤维。

表2.4-92 PPS与PS、ABS共混物注射成形条件及性能

共混物	PPS/PS					PPS/ABS		
共混比	100/0	70/30	50/50	20/80	0/100	90/10	20/80	0/100
注射成形温度/℃	330	290	270	250	230	310	270	240
注射成形压力/MPa	120	120	90	90	90	100	120	120
拉伸强度/MPa	45	46	36	36	78	45	43	42
拉伸弹性模量/GPa	2.8	2.8	2.2	2.2	1.8	2.8	2.2	2.0
抗冲强度(缺口)/J·m⁻¹	14.7	28.4	53.9	53.9	107.8	36.3	218.5	367.5
热变形温度(1.82 MPa)/℃	137	113	107	107	80	131	97	86

美国Phillips Petroleum公司和日本东丽公司开发了未经交联直接获得高分子量PPS的生产方法。得到的产物具有优异的耐热性、耐化学药品性、耐水分解性和尺寸稳定性，特别适合制造薄膜、板材和纤维。

采用硫化钠法和硫磺溶液法均可合成高分子量PPS，但一般要在反应体系中加入催化剂及第三单体。可采用的催化剂有醋酸钠、醋酸锂、苯甲酸钠、对甲苯磺酸钠、磷酸三钠等，用量为对二氯苯摩尔数的0.1~2倍，反应温度一般要大于245℃，否则所采用的碱金属盐类催化剂的催化效果不明显。可选用的第二单体有1，2，4-二氯苯、2，5-二氯苯、2，5-二氯硝基苯等，最常用的第三单体为1，2，4-二氯苯，其用量一般控制在单体摩尔数的1%以下，用这种方法合成的PPS的平均相对分子质量可达到20万以上。

2）高分子量PPS薄膜的性能和应用 用高分子量PPS树脂，经吹塑成形可制得高性能薄膜。表2.4-93列举了美国Phillips Petroleum公司的Ryton PPS薄膜、日本东丽公司Torelina薄膜的性能，并和PET薄膜的性能进行了比较。

表2.4-93 PPS薄膜的性能

项目	Ryton PPS薄膜	Torelina薄膜	PET薄膜
厚度/um	25	25	25
密度/g·cm⁻³	1.35	1.35	1.40
拉伸强度/MPa	216	245	245
伸长率（断裂）/%	55	80	130
拉伸弹性模量/GPa	3.92	3.92	3.92
耐折次数/次	>10万	>10万	>10万
熔点/℃	285	285	263
玻璃化转变温度/℃	90	92	69
燃烧性	自熄	自熄	慢慢燃烧
线胀系数/10⁻⁵K⁻¹	3.0	3.0	1.7
长期耐热温度/℃	160（机械） 180（电学）	160（机械） 180（电学）	120
热收缩率（200℃）/%	1.5		2.0
吸湿率（75%RH）/%	0.05	0.05	0.4
介电强度/kV·mm⁻¹	240	250	310
介电常数			
10^3 Hz	3.0	3.0	3.3
10^6 Hz	3.0	3.0	3.2
介质损耗因素			
10^3 Hz	0.000 6	0.000 6	0.002
10^6 Hz	0.001 8	0.001 8	0.01
体积电阻率/Ω·cm	5×10^{17}	5×10^{17}	1×10^{18}
表面电阻率/Ω	1×10^{16}		1×10^{16}

PET薄膜是目前应用最广泛的一种薄膜，但是，PET薄膜的耐热性不够高，在许多应用领域，要求其阻燃性、耐水分解性、超低温性及电气特性等进一步提高。而PPS薄膜在上述性能方面明显优于PET薄膜，而在强度和刚性方面则和PET相当，其应用领域正在不断扩大，显示出优异的发展潜力。

PPS薄膜具有优异的耐热性，其长期使用温度为160℃（机械）和180℃（电学）。

PPS薄膜还具有良好的耐蠕变性、尺寸稳定性和耐辐射性。特别应当指出的是，PPS薄膜的耐水分解性极为优异，PPS薄膜在高温下的老化速度，在水分存在下和在干燥空气中完全一样。

PPS耐化学药品性优异，在所有的聚合物中，其耐化学药品性能仅次于聚四氟乙烯。表2.4-94列出了PPS薄膜在各种化学药品中浸渍一定时间后拉伸强度的保持率。除浓硫酸和浓硝酸外，其强度在其他各种化学药品中几乎不降低。迄今为止，还没有发现在常温下能溶解PPS的有机溶剂。对于α-氯萘、二苯基醚等这类特殊的溶剂，也只是在200℃以上的温度时开始溶解。

表2.4-94 PPS薄膜的耐化学药品性

化学药品名称	拉伸强度保持率/%	化学药品名称	拉伸强度保持率/%
浓硫酸	11	乙醇	100
30%硫酸	96	丙酮	99
浓盐酸	100	四氯化碳	94
浓硝酸	0	苯	100
10%硝酸	97	甲苯	100
冰醋酸	100	甲乙酮	90
10%氢氧化钠水溶液	94	环己烷	98
浓氨水	100	二氯甲烷	96
甲醇	98	2%碳酸钠水溶液	98

PPS薄膜的电性能良好，在宽广的温度和频率范围内，其介电常数极为稳定。

PPS薄膜的介质损耗角正切很小，和聚丙烯处于同一水平。与PET薄膜相比，PPS薄膜在较宽的温度和频率范围内，其介质损耗角正切十分稳定。PPS薄膜的这种介电特性，是制造低损失的电容器的理想材料。

与PET薄膜相比，PPS薄膜在高温下的体积电阻率的降低小。这种倾向对介电强度也是如此，在常温下PPS薄膜的介电强度虽然比PET薄膜低，但其温度依存性小，在120~130℃以上的高温下，PPS薄膜的介电强度则高于PET薄膜。应当指出的是，作为电动机、变压器等电气设备的绝缘材料使用，PPS薄膜在常温下的介电强度已足够高了。

此外，利用它的阻燃性能。可用于制造飞机内装饰材料、电线包覆材料；利用它的耐水分解性和耐化学药品性能，可用作汽车化油器隔膜等；利用它的耐热性，可用作打字机、耐热食品包装容器及音响振膜等；利用它对湿度的稳定性，可用作软塑料磁盘等。

3）高分子量PPS板材的性能 以高分子量PPS为原料，采用压延法可快速生产厚度为0.5 mm的板材。经过热处理后，抗拉强度明显提高，但伸长率则有所下降。在力学性能方面，纵向拉伸和横向拉伸无明显差别。高分子量PPS板材的压延成形温度为316℃，淬火板材抛光辊温度为79℃，退火板材热处理温度为204℃。

表2.4-95为高分子量PPS板材的性能。

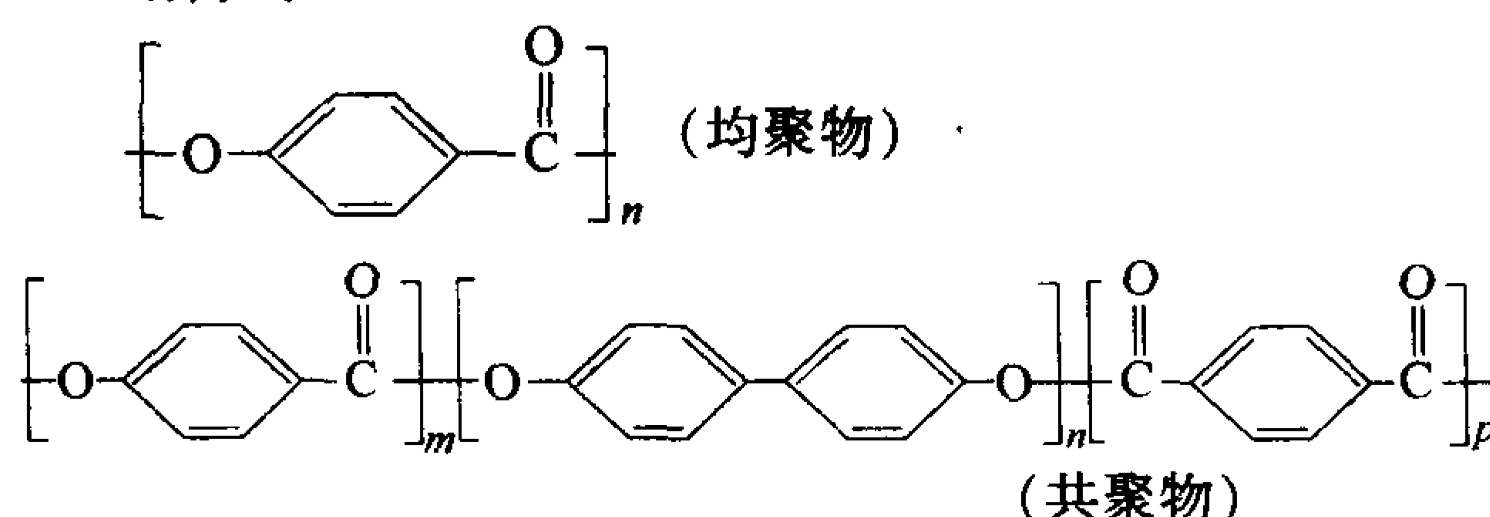
表 2.4-95 高分子量 PPS 板材的性能

项目		淬火板材	退火板材
厚度/um		0.5	0.5
雾度/%		46	100
光泽度/%		89	72
拉伸强度/MPa			
	纵向	60.5	75.8
	横向	59.1	71.2
伸长率/%			
	纵向	17	5
	横向	12	5

4 聚苯酯和改性聚苯酯

4.1 聚苯酯

结构式



由于聚苯酯具有液晶性质，国外将其划归入热致液晶聚合物类。

1）均聚物　聚苯酯均聚物为 Ekonol 101，以它为基体，经改性后可制得多种品级。例如：

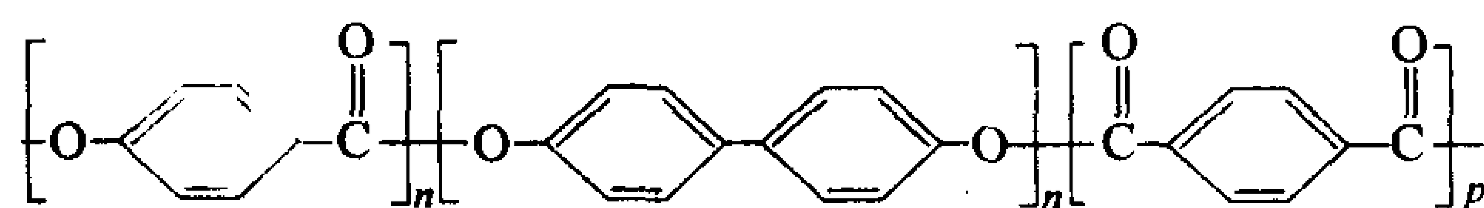
Ekonol 201　　含 5%聚全氟乙丙烯；
Ekonol 301　　含 20%聚苯硫醚；
Ekonol 401　　含 10%石墨；
Ekonol 501　　含 20%碳化硅；
Ekonol 701　　含 60%铝粉。

2）共聚物　聚苯酯共聚物的生产通常采用对羟基苯甲酸、芳香族二羧酸和芳香族二元醇三元共聚的方法。

常见的聚苯酯共聚物有 Ekonol E1000（又称 Ekkcel C1000）系列、Ekonol E2000（又称 Ekkcel I2000）系列、Ekonol E5000 系列和 Ekonol E6000 系列等。

Ekonol E1000 系列为模压品级；Ekonol E2000 系列为注射品级；Ekonol E5000 系列为超耐热品级；Ekonol E6000 系列为耐热和高流动品级。

Ekonol E1000 和 E2000 的结构式如下：



（1）性能

在聚苯酯的分子结构中，氢原子的数目比主链中的碳原子数目少，且所有原子的 π 电子都处于共轭结构之中，整个分子排列在同一平面上，因此具有极好的稳定性。

聚苯酯分子结构是呈直链状的线型分子，结晶度很高（大于 90%），使它难以熔融流动，因此具有热固性塑料的成形特性。

聚苯酯与其他工程塑料相比最大特点是具有类似金属的性能。在目前已知的所有塑料中，聚苯酯的热导率和空气中的热稳定性最高，在高温下具有与金属相似的非黏性流动。

聚苯酯可在 315℃下长期使用，短期使用温度高达370～425℃。它线膨胀系数小、吸水率低、化学稳定、尺寸稳定，以及优异的耐蠕变性、高模量和介电性能等特点。

1）物理力学性能　聚苯酯的相对密度为 1.45，与聚酰亚胺相仿；吸水率为 0.02%，是聚酰亚胺的 1/10，几乎与聚四氟乙烯相同。

表 2.4-96 列举了聚苯酯部分品级的力学性能。

表 2.4-96 聚苯酯的力学性能

项		Ekonol 101（均聚物）	Ekonol E1000（共聚物，供模压）	Ekonol E2000（共聚物，供注射）
拉伸强度/MPa		17.6	70.3	75.0
伸长率/%		0.44	7～9	6
弯曲强度/MPa				
	23℃	39.4	100.0	85.0
	260℃	18.3	35.2	20.0
压缩强度/MPa		110	140	56
弯曲弹性模量/GPa				
	23℃	7.9	3.2	4.7
	260℃	2.9	0.9	1.5
悬臂梁冲击强度(缺口)/$J \cdot m^{-1}$			22	40
硬度		邵氏 D87	洛氏 R124	洛氏 R88

聚苯酯在宽广的温度范围内模量很高，弯曲弹性模量约是聚酰亚胺的 2 倍；有极高的耐压缩蠕变性，容易切削加工，有很高的承受载荷的能力。

2）热性能　聚苯酯加热到 538℃也不熔融，不能像其他热塑性塑料那样进行熔融加工，仅在 427℃发生类似金属的非黏性流动。它在 320℃以下观察不到因热分解而引起的失重现象，直到 425℃才开始出现较明显的失重（表 2.4-97）。

表 2.4-97 聚苯酯的热失重

温度/℃	每小时热失质量/%	温度/℃	每小时热失质量/%
320	0.06	425	1.40
350	0.10	450	3.00
400	0.50		

作为耐高温工程塑料，聚苯酯除了具有很高的热稳定性外，还具有较低的线膨胀系数和优异的耐焊锡性能。

聚苯酯的线膨胀系数与聚酰亚胺相仿，在 325℃以下，线膨胀系数几乎保持恒定。聚苯酯对氯代烃等焊锡液也具有很高的抵抗能力。表 2.4-98 列举了聚苯酯的热性能。

表 2.4-98 聚苯酯的热性能

项目	Ekonol101	Ekonol E1000	Ekonol E2000
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	6.01	5.14	2.90
热导率/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	0.56	0.38	0.29
长期使用温度/℃	315	260	280～300
热变形温度(1.82 MPa)/℃		300	293
阻燃性（UL94）	V-0	V-0	V-0

3）电性能　聚苯酯电绝缘性能优良，介电强度超过聚酰亚胺和氟塑料，体积电阻率达 $10^{16}\Omega \cdot cm$。聚苯酯的高结晶度，使它介电常数较高和介电损耗角正切较低。介电损耗角正切受温度和频率的影响较小，在较大的范围内保持稳定。表 2.4-99 列举了聚苯酯的电性能。

4）耐化学药品性　聚苯酯对所有的脂肪族和芳香族溶剂及油类均有优良的抵抗能力，但会被浓硫酸和氢氧化钠等浓碱液侵蚀。表 2.4-100 列举了聚苯酯 Ekonol 101 的耐化学药品性。

表 2.4-99 聚苯酯的电性能

项目	Ekonol 101	Ekonol E1000	Ekonol E2000
体积电阻率/Ω·cm	10^{16}	10^{15}	10^{15}
介电强度/kV·mm^{-1}	30	18	14
介电常数			
10^3 Hz	3.36	3.68	3.20
10^6 Hz	3.28	3.44	2.90
介质损耗因素			
10^3 Hz	0.006 2	0.008 5	0.010
10^6 Hz	0.002 5	0.015 1	0.025
耐电弧性/s		127	124

5）其他性能 聚苯酯的耐辐射性十分优良，Ekonol 101 经 10^6 Gy Co^{60} 射线辐照后，机械强度仍能保持 100%。聚苯酯的耐候性良好，Ekonol 101 在人工加速老化机上 1 000 h 试验，强度基本保持不变。

（2）技术标准

表 2.4-101 为晨光化工研究院聚苯酯企业标准的技术指标。

表 2.4-100 聚苯酯 Ekonol 101 的耐化学药品性

名称	质量变化率/%	
	室温	70℃
甲苯	0.89	
氯苯	1.19	1.23
四氯化碳	1.58	
吡啶		0.45
二苯醚	1.18	1.88
丙酮	0.41	
醋酸丁酯		0.84
醋酸	1.21	1.32
甲基磺酸		分解
二硫化碳	0.87	
苯酚		1.56
98%硫酸	分解	分解
36%盐酸	0.64	
硝酸	0.87	0.85
30%铬酸	0.86	分解
50%氢氧化钠	44.7	分解
25%氨水	分解	
47%氢氟酸	1.37	
橄榄油	0.65	

表 2.4-101 晨光化工研究院聚苯酯企业标准的技术指标

项目	模压共混品级	等离子喷涂品级
外观	淡黄色至土黄色粉末	
粒度/目	≤80	≤70
数均相对分子质量	≥9 000	≥6 500
热失重（400℃，1 h）/%		
转动下测定	3.5	5.0
不转动测定	2.0	3.0

（3）成形加工

聚苯酯的成形加工性较差。Ekonol 101 及 1000 系列属于非熔融性树脂，一般只能用类似金属或热固性塑料的成形加工方法（如压制成形法、等离子喷涂法和分散体涂覆法等）进行成形。Ekonol 2000 系列在较高的温度下尚能有一定的熔融流动性，可采用注射成形，但需对工艺条件严格加以控制。

1）压制成形 聚苯酯的压制成形有烧结法和热压法两种。

① 烧结法 聚苯酯烧结法压制成形大体上与聚四氟乙烯的工艺条件相仿，通常在 150 MPa 下压制几分钟，后加热烧结。升温速度控制在 100℃/hr 左右，在 340～380℃烧结4～10 h后以 20～50℃/h 的降温速度冷却至 150℃以下，可得成品。表 2.4-99 列举了 Ekonol 均聚物压制成形的工艺条件。

表 2.4-102 聚苯酯 Ekonol 均聚物烧结法压制成形的工艺条件

项目	Ekonol 101（未改性）	Ekonol 401（含 10% 石墨）	Ekonol 701（含 60% 铝粉）
成形温度/℃	345	340	370
压制压力/MPa	140	140140	
压缩比	3	3	3
密度/g·cm^{-3}	1.44	1.46	2.01

② 热压法 热压法可分为无压冷却法和加压冷却法两种。前者主要适用于生产大批量、短周期的小型制品；后者主要适用于成形厚壁、大型及尺寸精度要求较高的制品。表 2.4-103 示出了热压法成形的工艺条件。

表 2.4-103 聚苯酯热压法压制成形工艺条件

项目	无压冷却法	加压冷却法
预热温度/℃	370	370
预热时间/min	10	10
模具温度/℃	320	320
模压压力/MPa	200	200
加压速度/MPa·min^{-1}	5.0	5.0
保压时间/min	2	2
冷却方式	从模具取出，在保温容器中缓慢冷却，冷却速度 5℃/min	在 50 MPa 压力下冷却，冷却速度 15℃/min，冷却至 150℃以下取出
密度/g·cm^{-3}	1.45	1.46
成形收缩率（加压垂直方向）/%	0.97	0.50

2）等离子喷涂成形 聚苯酯的等离子喷涂成形与其他塑料基本相似。它是使氮气或氩气经过电弧区，形成氮或氩的等离子、把粉粒物料引入等离子区，因等离子的热能和压力作用，在基材上形成坚实致密的涂层。

等离子喷涂成形不需要使用有机溶剂和水溶液，被喷涂成形的涂层也无需再经过烧结。表 2.4-104 列出了聚苯酯等

表 2.4-104 聚苯酯等离子喷涂涂层的性能

项目	Ekonol 101	Ekonol 701
涂层密度/g·cm^{-3}	1.2	1.7
涂层重量（厚度 0.25 mm）/kg·m^{-2}	0.30	0.43
洛氏硬度（R）	37	60
铅笔硬度	B	>8H
密着强度/MPa	10	14
比磨损量/mm^2·kg^{-1}		
2.1 kg，100 m/min	1.2×10^{-7}	5.3×10^{-7}
2.1 kg，250 m/min		5.5×10^{-7}
摩擦系数	0.34～0.40	0.28～0.35

离子喷涂涂层的性能。喷涂厚度通常为0.2～0.3 mm。为使涂层表面平滑无针孔，一般还需进行研磨加工。

3）涂覆成形 聚苯酯可采用与聚四氟乙烯相同的方法进行分散体涂覆成形，耐摩擦磨损性能比聚四氟乙烯更为优异，每次涂层厚度更厚，因此成形周期较短，成本也较低。

聚苯酯的分散体是由聚苯酯分散在聚四氟乙烯悬浮液中组成的。成形时，先经基材脱脂、烘烤和喷砂等表面处理，再涂布一层有机氟底层，经干燥烧结后，便可进行聚苯酯分散体的涂覆成形，一次可得到厚度为30～40 μm的涂层。干燥条件为90～100℃，30 min；烧结条件为380℃，15 min。如需进行多次涂覆，则每次的烧结时间应适当延长。烧结后应急剧冷却以降低涂层的结晶度，提高坚韧性和密着性。另外，为了使涂层光滑平整，可用砂纸或抛光轮进行研磨。

4）注射成形 聚苯酯 Ekonol E2000 系列虽然熔点和结晶度较高，但其在较高成形温度（370～390℃），仍能表现出和 PBT 及 PPS 相似的流动性，因此，它可注射成形各种制品，是目前能够通过注射成形获得最高耐热性制品的工程塑料。

表2.4-105列出了聚苯酯 Ekonol E2000 的注射成形工艺条件。由表可知，Ekonol E2000 的注射压力通常控制在100～130 MPa内，但在成形厚度为0.5 mm以下的制品时，注射压力应提高至130～150 MPa。

聚苯酯 Ekonol E2000 的吸水率很小，约为0.02%，物料通常在120～150℃干燥3 h，即可达到预干燥的目的。

聚苯酯 Ekonol E2000 的平均成形收缩率为0.8%，但其各向异性较大。注射制品的熔接部位强度较低，设计模具时应充分考虑这些因素并采取相应的弥补措施。

表2.4-105 聚苯酯 Ekonol E2000 的注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		螺杆背压/MPa	5
后部	370～390	保压压力/MPa	20～40
前部	370～390	注射速度	中速～高速
喷嘴	360～380	螺杆转速/r·min⁻¹	50～60
模具温度/℃	100～160	成形周期/s	15～35
注射压力/MPa	100～130		

4.2 改性聚苯酯

（1）玻璃纤维增强聚苯酯

玻璃纤维增强聚苯酯目前主要是以 Ekonol E2000 系列为基体树脂，有加入40%短纤维的 Ekonol E2008 和加入40%长纤维的 Ekonol E2008L 等品级。

1）性能 表2.4-106为玻璃纤维增强聚苯酯的性能。

表2.4-106 玻璃纤维增强聚苯酯的性能

项目	Ekonol E2008	Ekonol E2008L
密度/g·cm^{-3}	1.69	1.69
成形收缩率/%	0.6	0.5
吸水率（23℃，24 h）/%	0.02	0.02
拉伸强度/MPa		
23℃	75	120
260℃	20	25
拉伸弹性模量/GPa	4.5	6.8
伸长率/%	5.0	5.0
弯曲强度/MPa		
23℃	100	130
260℃	20	25
弯曲弹性模量/GPa		
23℃	8.3	9.5
260℃	2.8	4.2
悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}		
缺口	50	70
无缺口	200	200
线胀系数/10^{-5}K^{-1}	2.0	1.5
热导率/W·（m·K）$^{-1}$	0.33	0.33
介电常数（10^6 Hz）	4.3	4.3
介质损耗因素（10^6 Hz）	0.018	0.018
体积电阻率/Ω·cm	10^{15}	10^{15}
介电强度/kV·mm^{-1}	17	17
耐电弧性/s	136	136

玻璃纤维增强聚苯酯耐热性优异，EkonolE2008 的热变形温度高达300℃以上。玻璃纤维增强聚苯酯经280℃ 2 000 h热老化，强度几乎没有下降。

玻璃纤维增强聚苯酯不添加阻燃剂也具有良好的阻燃性。厚度为0.8mm的聚苯酯，阻燃性达 UL94 V－0级。

玻璃纤维增强聚苯酯的耐化学药品性比未增强的优良得多，即使在高温下，有机溶剂和油类也不能使聚苯酯溶胀或溶解。

玻璃纤维增强的聚苯酯的强度和模量进一步提高，电性能更加稳定，温度和频率对介电性能的影响比未改性聚苯酯更小。在10^7 Gy 射线辐照下，玻璃纤维增强聚苯酯的拉伸强度和伸长率几乎不发生变化。

2）成形加工 玻璃纤维增强聚苯酯 Ekonol E2008 和 E2008L 可注射成形加工，但成形温度要比 Ekonol E2000 略高。成形温度越高，聚苯酯熔体的流动性越好，制品的拉伸强度越高，成形收缩率越小。因此，在不导致物料受热分解的前提下应尽量提高成形温度，聚苯酯 Ekonol E2008L 的成形温度一般控制在370～395℃内。

表2.4-107列出了聚苯酯 Ekonol E2008L 的注射成形工艺条件。

表2.4-107 玻璃纤维增强聚苯酯 Ekonol E2008L 注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		螺杆背压/MPa	5
后部	370～395	保压压力/MPa	20～40
前部	370～395	注射速度	中速～高速
喷嘴	360～385	螺杆转速/r·min^{-1}	50～60
模具温度/℃	100～160	成形周期/s	15～35
注射压力/MPa	120～150		

（2）聚苯酯/PPS 合金

由聚苯酯 Ekonol 101 与20% PPS 共混制得聚苯酯合金，商品名称为 Ekonol 301。其特点是耐热性优异、阻燃、高温下抗弯强度和抗冲强度高、耐有机溶剂性极好和耐磨。表2.4-108列出聚苯酯/PPS 合金 Ekonol 301 的性能。

表2.4-108 聚苯酯/PPS 合金 Ekonol 301 的性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm^{-3}	1.44～1.46	体积电阻率/Ω·cm	>10^{15}
拉伸强度/MPa	19.0	介电强度/kV·mm^{-1}	27～28
弯曲强度/MPa	60.6	介电常数（10^3 Hz）	3.30

续表 2.4-108

项目	数值	项目	数值
弯曲弹性模量/GPa	8.1	介质损耗因素(10^3 Hz)	2.5×10^{-3}
压缩强度/MPa	116	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.62
邵氏硬度	D92	线胀系数/10^{-5}K^{-1}	9.68
摩擦系数	0.34	连续使用温度/℃	316
磨损性/cm·(100 h)$^{-1}$(p = 0.09 MPa, v = 233 m/min)	3.3×10^{-3}	阻燃性(UL94)	V-0
		吸水性(23℃, 24 h)/%	<0.02

Ekonol 301 的成形加工方法与 Ekonol 101 相似，一般采用烧结、模压、等离子喷涂和分散体涂覆等方法成形。表 2.4-109 示出了 Ekonol 301 的烧结成形工艺条件。

表 2.4-109 聚苯酯 Ekonol 301 烧结成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
成形温度/℃	315	密度/g·cm^{-3}	1.46
成形压力/MPa	140	比容积/cm^3·g^{-1}	0.685
压缩比	3		

(3) 聚苯酯/聚全氟乙丙烯合金

聚苯酯 Ekonol 101 与 5% 聚全氟乙丙烯共混制得聚苯酯合金，商品名称为 Ekonol 201。其特点是耐热性优异、阻燃、耐磨及抗冲强度高，尤其耐有机溶剂等。表 2.4-110 为聚苯酯 Ekonol 201 的性能。

Ekonol 201 的成形加工方法与 Ekonol 101 相似，可采用烧结、模压、等离子喷涂和分散体涂覆等方法成形。表 2.4-111 列出了 Ekonol 201 烧结成形工艺条件。

表 2.4-110 聚苯酯/聚全氟乙丙烯合金 Ekonol 201 的性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm^{-3}	1.45	体积电阻率/Ω·cm	$>10^{16}$
拉伸强度/MPa	13.0	介电强度/kV·mm^{-1}	27
弯曲强度/MPa	31.6	介电常数(10^3 Hz)	3.16
弯曲弹性模量/GPa	6.1	介质损耗因数(10^3 Hz)	5.1×10^{-3}
压缩强度/MPa	68.1	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.56
邵氏硬度	83	线胀系数/10^{-5}K^{-1}	10.6
摩擦系数	0.34	连续使用温度/℃	316
磨损性/cm·(100 h)$^{-1}$(p = 0.09 MPa, v = 233 m/min)	2.0×10^{-3}	阻燃性(UL94)	V-0
		吸水性(23℃, 24 h)/%	<0.02

表 2.4-111 聚苯酯 Ekonol 201 烧结成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
成形温度/℃	345	压缩比	3
成形压力/MPa	140	密度/g·cm^{-3}	1.45

4.3 应用领域

聚苯酯在电子电器和机械等领域获得了广泛的应用。

1) 电子电器　种接插件、继电器箱和底座，各种开关、线圈骨架、连接器、线圈绕线管、温度、气体、压力等的传感器，发光二极管反射罩、印制线路板、电子封装零件、绝缘环，电子计算机零件，微型电极的转换开关及大型电子显示器壳体等。

2) 机械　轴承、滑块、活塞环、轧辊、耐热夹具、密封填料、止推环、打字机零件、阅读机零件、扬声器零件等。

3) 汽车和宇航　燃料泵零件、叶轮、点火器零件及变速器零件等。

在航空和宇宙领域，聚苯酯用于制造喷气发动机的轴承保持器，飞机燃料箱零件以及高空密封材料等。国内晨光化工研究院将聚苯酯与铝粉混合物喷涂到飞机发动机的密封零件上，制得了均匀耐久的涂层。

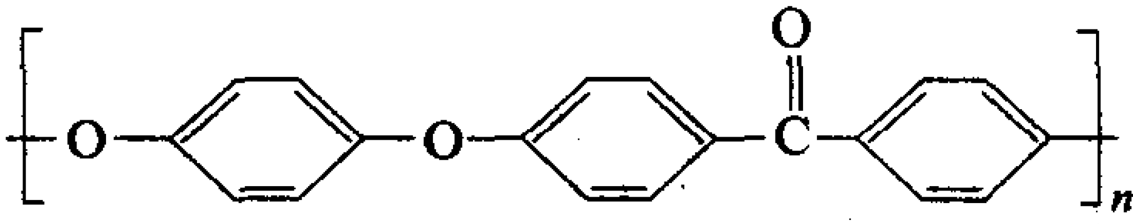
4) 高频电子食品加热炉用烤盘。

5) 在化工领域　利用聚苯酯可用于制造填充塔填料、泵零件和计量仪表零件等。利用聚苯酯还可用于制造原子能工业中使用的阀座等零部件。

5 聚芳醚酮

5.1 聚醚醚酮

结构式



(1) 性能

聚醚醚酮(PEEK)是一种综合性能优良的特种工程塑料。它的耐热性、耐热水性、耐溶剂性、电气绝缘性优异，疲劳强度高，耐放射性是所有塑料中最好的，氧指数较高，燃烧时发烟量少且无毒。表 2.4-112 列举了 PEEK 部分品级的性能。

1) 力学性能　PEEK 耐蠕变和耐疲劳性能优良。玻璃纤维增强和碳纤维增强的 PEEK 与未增强的品级相比，强度和模量更高，温度高于玻璃化转变温度时，强度及模量的下降比较明显。PEEK 在结晶性聚合物中熔点和玻璃化转变温度很高，在 200℃ 以上，仍能保持较高的强度和模量。另外，PEEK 在宽广的温度范围内摩擦系数和磨损量低，并能承受较高载荷的反复作用。

表 2.4-112 Victrex PEEK 典型品级的性能

项目	450 G(未改性)	450GL20(20%玻璃纤维增强)	450GL30(30%玻璃纤维增强)	450CA30(30%碳纤维增强)
密度/g·cm^{-3}	1.32	1.42	1.49	1.44
吸水率(23℃, 24 h)/%	0.50		0.11	0.06
拉伸强度/MPa	92	123	157	208
伸长率/%	50	2.5	2.2	1.3
弯曲强度/MPa	170	192	233	318
弯曲弹性模量/GPa	3.63	6.66	10.29	13.03
悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m^{-1}	70	88	98	87
热变形温度(1.82 MPa)/℃	152	185	315	315
阻燃性(UL94, 1.45 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
线胀系数/10^{-5}K^{-1}	4.7	2.4	2.2	1.5
体积电阻率/Ω·cm	$(4\sim9)\times10^{16}$			1.4×10^5
介电常数(10^4 Hz)	3.3			
介质损耗因数(10^6 Hz)	0.003			
成形收缩率/%	1.1	0.7~1.4	0.5	0.1~1.4

2) 耐热性　PEEK 具有优异的耐热性。长期使用温度可

达240℃。用热重法测得的PEEK热失重曲线表明，400℃的重量损失为0%；500℃为2.5%；600℃质量损失增至59%。

未增强PEEK和玻璃纤维或碳纤维增强的PEEK，经过1 000 h热老化后，拉伸强度均不下降。PEEK包覆电线的耐热老化性见表2.4-117，通常它在220℃的使用寿命在6 000 h以上。

表 2.4-113　PEEK 包覆电线的耐老化性

温度/℃	时间/d							
	1	7	14	28	63	126	253	420
320	P	P	C					
280	P	P	P	P	C			
240	P	P	P	P	P	C		
220	P	P	P	P	P	P	P	
200	P	P	P	P	P	P	P	P

注：P——通过；C——开裂。

3）耐热水性　耐热水和耐蒸汽是PEEK最主要的特征之一。在80℃热水中浸泡800 h，其抗拉强度和断裂伸长率基本上没有变化。200℃蒸汽中，其抗拉强度及外观未发生显著变化，因此可在蒸汽中长期使用。在所有的工程塑料中，PEEK耐蒸汽性能最高。

4）电性能　PEEK树脂的体积电阻率达10^{16} Ω·cm，在高频下介电损耗角正切值较小。

5）耐化学药品性　PEEK除浓硫酸外，几乎能耐任何化学药品；在较高的温度下，它仍能保持良好的化学稳定性。与聚碳酸酯、改性聚苯醚和聚砜比较，PEEK在应力作用下的耐化学药品性是极为优异的（表2.4-114）。

表 2.4-114　PEEK 及其他工程塑料在应力作用下的耐化学药品性

名称	PEEK	PC	MPPO	PSF
丙酮	20 min后龟裂	1 s即破坏	60 s破坏	1 s即破坏
甲乙酮	20 min后轻微龟裂	1 s即破坏	3 s破坏	1 s即破坏
环己酮	无变化	溶解	溶解	溶解
甲苯	20 min后轻微龟裂	20 s破坏	溶解	1 s即破坏
二甲苯	无变化	1 s即破坏	溶解	1 s即破坏
三氯乙烯	无变化	120 s破坏	溶解	溶解
三氯乙烷	无变化	32 s破坏	溶解	1 s即破坏
氯仿	20 min后轻微龟裂	溶解	溶解	溶解
二氯乙烷	无变化	溶解	溶解	溶解
乙醇	无变化	20 min后龟裂	无变化	20 min后龟裂
异丙醇	无变化			
醋酸乙酯	20 min后轻微龟裂	1 min破坏	7 min破坏	1 s即破坏
汽油	无变化	30 s破坏	10 s破坏	5 min破坏
浓硫酸	溶解			

注：应力40 MPa，温度23℃，时间20 min。

但是，当PEEK结晶度不高时，将它浸泡在部分化学药品（如丙酮等）中，往往会发生应力开裂。对此，可通过退火处理（如在200℃处理），提高其结晶度和耐应力开裂。

6）阻燃性　PEEK具有自熄性，不添加阻燃剂的0.8～1.6 mm厚的PEEK的阻燃性达UL94 V－0级。强制燃烧下它的发烟量也非常小，并且不含有毒气体。

7）耐辐射性　PEEK具有很强的耐辐射性能。它对γ射线的抵抗能力在整个工程塑料中是最好的。PEEK吸收剂量为（1.0～1.2）×10^7 Gy的γ射线后开始变脆；（0.1～12）×10^6 G的β射线对其无影响。

（2）成形加工

1）成形特性　PEEK熔体黏度在380℃以上时对温度的依赖性变小，但对剪切应力和剪切速率的依赖性比较大。也就是说，在成形时，为了得到高的熔体流动性，提高压力是有效的。

2）注射成形　PEEK的熔点较高，与通用工程塑料相比，熔体黏度也较大，因此成形温度也较高，料筒温度一般控制在350～400℃。成形前，物料一般需预干燥，预干燥条件为150℃、3 h。

PEEK是结晶性聚合物，只有在成形时使其充分结晶，才能得到具有优良性能的制品。当模具温度为150～160℃时，PEEK的注射制品是不透明和高结晶度的，但表层可能是透明和低结晶度的；而模具温度为180℃，则能得到结晶度较高的制品。如果成形过程中不能采用较高的模具温度，则应对制品进行后处理，以提高其结晶度。后处理条件一般为200℃，1 h或300℃，2 min。

PEEK的注射成形可采用普通的注射成形设备。但在成形大型、薄壁或形状复杂的制品时，则应选用高长径比和短压缩段的螺杆。表2.4-115列举了PEEK注射成形工艺条件。

3）挤出成形　PEEK可通过挤出成形制备薄膜、单丝、棒材、管材和被覆电线等制品。

PEEK未拉伸薄膜的结晶度较低，经过拉伸和热处理的PEEK薄膜，熔点和机械强度均有明显提高，处于PET薄膜和聚酰亚胺薄膜Kapton之间，属C级绝缘材料。PEEK薄膜透明，日本住友化学工业公司制得的PEEK薄膜，光线透过率为85%左右。表2.4-116列出了PEEK薄膜的性能。

表 2.4-115　PEEK 注射成形工艺条件

项目	PEEK450G（未改性）	PEEK450GL20（20%玻璃纤维增强）
料筒温度/℃		
后部	370	370
中部	380	380
前部	390	390
喷嘴温度/℃	390	400
注射压力/MPa	120	140
注射速度/cm·s^{-1}	15	15
注射时间（含保压）/s	6.0	7.0
冷却时间/s	15	15
成形周期/s	30	30
模具温度/℃	170	190

表 2.4-116　PEEK 薄膜的性能

项目	KA（非结晶，未拉伸，40 μm）	KC（结晶，未拉伸）		KO（结晶，拉伸，25 μm）
		25 μm	150 μm	
密度/g·cm^{-3}	1.27	1.30	1.30	1.30
拉伸强度 MD/TD/MPa	92/86	130/95	110/110	240/240
伸长率 MD/TD/%	160/150	90/150	220/170	80/60
光线透过率/%	84.8	75.3	25.8	85.9
吸水率（40℃，90%RH）/%	0.35	0.31	0.30	0.30
玻璃化转变温度/℃	143	143	143	143
熔点/℃	334	334	334	334
连续使用温度/℃	240	240	240	240
热导率/W·（m·K）$^{-1}$	0.25	0.25	0.25	0.25
线胀系数/10^{-5}K^{-1}	4.5	2.4	2.2	

续表 2.4-116

项目	KA(非结晶,未拉伸,40 μm)	KC(结晶,未拉伸)		KO(结晶,拉伸,25 μm)
		25 μm	150 μm	
介电强度/kV·mm⁻¹	130	150	83	
体积电阻率/Ω·cm	1×10^{16}	2×10^{16}	1×10^{16}	1×10^{16}
表面电阻率/Ω	1×10^{16}	1×10^{16}	5×10^{16}	2×10^{16}
介电常数 (60 Hz/10^6 Hz)	3.3/3.3	3.3/3.3	3.3/3.3	3.3/3.3
介质损耗因数(60 Hz/10^6 Hz)	0.001/0.003	0.001/0.003	0.001/0.003	0.001/0.003

表 2.4-117 列举了 PEEK 挤出成形的工艺条件。应当注意的是，制备直径大于 6.3 cm 的大型制件时，内层和表面由于结晶速率不同产生很大的内应力使制品开裂。可通过高温退火（300℃，数小时）的方法加以改进。

表 2.4-117 PEEK 挤出成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
螺杆直径/mm	45	中部Ⅰ	350
长径比	20	中部Ⅱ	365
螺杆转速/r·min⁻¹	16	前部	370
机身温度,℃		口模温度,℃	365
后部	350		

4）层压成形及静电涂覆　以 PEEK 为基体树脂，与玻璃纤维或碳纤维，或者两者的混合体复合，通过层压成形能制得性能优良的复合层压板材，它在 300℃以下，弯曲弹性模量保持率较高（表 2.4-118）。

表 2.4-118 含有 60%玻纤毡料的 PEEK 层压板弯曲弹性模量与温度的关系

温度/℃	弯曲弹性模量/GPa	保持率/%
23	14.9	100
100	14.5	97.5
150	13.3	89.5
200	11.4	76.4
300	9.1	61.0

70%单向碳纤维素增强 PEEK 将表现更高的强度和韧性，在 23℃的拉伸强度高达 1 540 MPa，拉伸弹性模量高达 130 GPa。

目前尚没有有机溶剂能够完全溶解 PEEK，因此，无法对其进行溶液涂覆，但是可采用粉末静电涂覆成形，得到电绝缘性、耐腐蚀性、耐热性和耐水性优良的 PEEK 粉末涂装金属制品。

5）二次加工　PEEK 可以采用机械加工、超声波焊接、电镀、溅射等方法进行二次加工。还可用环氧树脂、聚氨酯、有机硅等胶粘剂进行粘接。为提高粘接强度，制件表面可用铬酸进行预处理。

（3）应用领域

PEEK 在电子电器、机械、航空航天、汽车等领域获得了广泛应用。

1）电子电器　主要用于电线被覆、磁导线被覆以及用作高温接线柱、电机绝缘材料、集成电路晶片支架等：①电线被覆；②磁导线被覆；③高温接线柱；④电机绝缘材料；⑤集成电路晶片支架。

2）机械　用作各种齿轮、轴承和接头、活塞环、离心分离器零件、检测传感器零件、输送机链、清洗夹具等。

3）航空航天　飞机上使用的零部件例如，用 PEEK 制造的飞机雷达零件和天线罩，耐候性极好；制作的发动机零件，可在 200℃以上长期使用。碳纤维或玻璃纤维增强的 PEEK 可用于制造飞机和飞船的门把手、机舱面板、操纵杆和直升机的尾翼等。

英国 ICI 公司以 PEEK 为主要原料制造的 APC－2 复合材料，比通用的环氧树脂复合材料韧性高 10 倍以上，能在宇宙空间站、飞机机翼等大型构件及其他制品方面取代环氧树脂。该公司以玻璃纤维增强 PEEK 为原料，用注射成形法制成火箭点火器管，代替以往的金属材料，不仅降低了成本，而且适用于剧烈的点火升空环境中。

4）其他　PEEK 高强度单丝。PEEK 薄膜是良好的离子交换膜。

（4）改性和新型 PEEK

PEEK 最重要的改性品种是玻璃纤维增强和碳纤维增强品级。PEEK 通过玻璃纤维或碳纤维增强，显著提高了它的机械强度、模量和耐热性，这些在前面已加以论述（参见表 2.4-116）。下面介绍近年来开发成功的新型 PEEK 品级及 PEEK 合金材料。

1）导电 PEEK　近年来，对于在半导体、液晶显示器玻璃基板和集成电路晶片支架等制造工程上使用的材料，不仅要求具有高韧性、尺寸稳定和质量轻等特点，而且要求在高温处理时具有防静电性能，为此，日本三井东压化学公司开发成功导电 PEEK 新品级 KNE5010。它不仅将 PEEK 的表面电阻率从 10^{16} Ω 降到 $10^8\sim10^{10}$ Ω，而且 PEEK 具有的一系列优良性能均能保持（表 2.4-119）。

表 2.4-119 PEEK 导电品级的性能

项目	KNE5010	450G（未改性）
表面电阻率/Ω	$10^8\sim10^{10}$	10^{16}
密度/g·cm⁻³	1.34	1.32
拉伸强度/MPa	102	92
伸长率/%	7	50
弯曲强度/MPa	167	170
弯曲弹性模量/GPa	4.51	3.63
悬臂梁冲击强度（缺口）/J·m⁻¹	50	70
热变形温度（1.82 MPa）/℃	164	152
线胀系数/10^{-5}K⁻¹	3.5	4.7
成形收缩率/%	1.9	1.1

2）高强度 PEEK　1994 年，日本三井东压化学公司开发成功了高强度 PEEK 新品级 PKU－CF30。它是 PEEK 和经过特殊处理的碳纤维经混合增强而制得的新材料，具有极为优异的机械强度和模量（表 2.4-120）。抗拉强度高达 284 MPa，仅略低于铝合金；而比强度高达 206 MPa，则远高于铝合金。

表 2.4-120 高强度 PEEK PKU－CF30 与其他材料的性能比较

项目	PKU－CF30	铝合金	450CA30（30%碳纤增强）	450G
密度/g·cm⁻³	1.38	2.70	1.44	1.32
拉伸强度/MPa	284	314	208	92
伸长率/%	1.6	3.8	1.3	50
弯曲强度/MPa	412		318	170
弯曲弹性模量/GPa	22.1		13.0	3.63
悬臂梁冲击强度（缺口）/J·m⁻¹	120		87	70

以 PKU-CF30 为原料，通过注射成形制造的汽车透平机加载叶轮，比采用铝合金制造的质量可减轻一半，而且制品

强度高，耐热性和耐疲劳性也极好，是一种性能极为优异而价格适中的注射制品，现已用于日产汽车的主力透平车上。

3）PEEK合金 PEEK树脂价格较高，作为耐热性聚合物，它的玻璃化转变温度（143℃）稍偏低。当超过玻璃化转变温度时，它的强度和模量快速下降，通常采用玻璃纤维增强或合金化等方法加以改进。

PEEK可以与PSF、PEI（聚醚酰亚胺）、PES等非结晶性高玻璃化转变温度的树脂共混，制成有较高玻璃化转变温度的合金。例如，PEEK与PEI按50/50（质量比）共混制得的聚合物合金，玻璃化转变温度达180℃，比PEEK高37℃。此时PEEK的绝对结晶度和结晶速度降低，但结晶未消失。对PEI来说，PEEK的加入可提高其耐溶剂性。

PEEK与PPS共混，不仅可提高PEEK熔体的流动性，提高玻璃化转变温度，而且可降低成本。

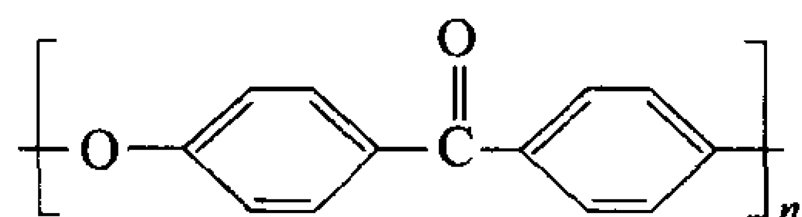
聚芳醚酮不同品种之间也可以相互混合形成聚合物合金，如PEEK和PEK等，可根据它们分子结构中的醚、酮的不同比例，通过共混来调整熔点和玻璃化转变温度。

PEEK与LCP（液晶聚合物）形成的聚合物合金，可明显抑制在PEEK玻璃化转变温度以上强度和模量的降低。与PEEK相比，PEEK/LCP合金的螺旋线流动长度增大，成形加工性能得到改善。

5.2 其他聚芳醚酮

（1）聚醚酮

结构式



1）性能 其他聚芳醚酮缩写代号PEK。由于PEK分子结构中的醚键与酮基的比例低于PEEK，因而其熔点和玻璃化转变温度均高于PEEK，耐热性优于PEEK，长期使用温度为250℃。表2.4-121列出了英国ICI公司生产的Victrex PEK 220G的性能。主要的商品牌号有ICI公司的Victrex PEK。

表2.4-121 Victrex PEK220G的性能

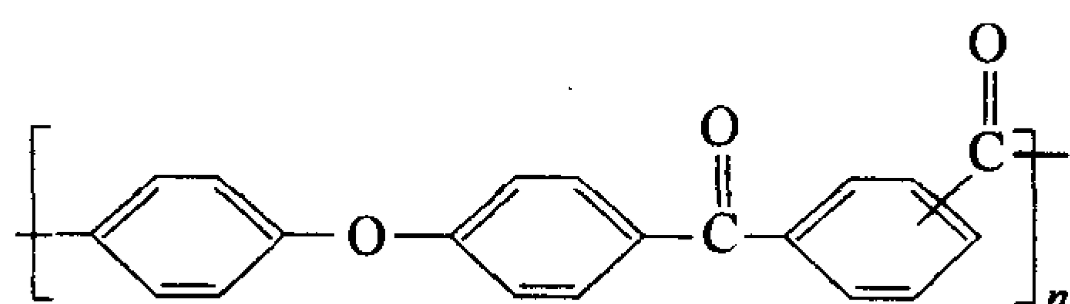
项目	数值	项目	数值
密度/g·cm^{-3}	1.3	拉伸强度/MPa	105
熔点/℃	365	伸长率/%	5.0
玻璃化转变温度/℃	165	拉伸弹性模量/GPa	4.0
热变形温度（1.82 MPa）/℃	186	阻燃性（UL94）	V-0

2）成形与应用 PEK的成形加工与PEEK相似，可采用注射、挤出、吹塑、层压等方法成形。由于PEK的熔点高于PEEK，因而成形温度高于PEEK。注射成形的料筒温度一般控制在385~410℃内，在此温度范围内，PEK熔体的流动性良好，不需要采用特殊的成形设备和特殊的成形技术。

PEK可用于制造高温接线柱、电缆插头、电池外壳等电子电器零件。在机械设备和OA机器领域，可用于制造各种齿轮、轴承、轴承保持器及密封材料等。用碳纤维或玻璃纤维增强的PEK复合材料，可用于制造飞机和飞船发动机零件、操纵杆等。

（2）聚醚酮酮（缩写代号PEKK）

结构式



1）性能 PEKK的性能随所用单体酰氯的不同而有所差异。以对苯二甲酰氯为原料合成的PEKK，分子结构中醚键与酮基的比例低，在聚芳醚酮的主要品种中，具有最高的熔点和玻璃化转变温度；以间苯二甲酰氯为原料合成的PEKK，虽然分子结构中醚键与酮基的比例也低，但由于分子链的构象数较多，柔性增大，熔点和玻璃化转变温度降低。熔点过高，对成形加工不利；熔点低，影响制品的耐热性。在实际生产中，大多采用以对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯的混合物为原料生产PEKK。

表2.4-122列出了美国Du Pont公司以对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯为原料制得的PEKK的性能。主要的商品牌号有杜邦公司的PEKK。

2）成形与应用 PEKK的成形加工与PEEK基本相同，也可采用注射、挤出、吹塑、层压成形及静电涂覆等方法加工。注射成形的料筒温度一般控制在360~380℃内。

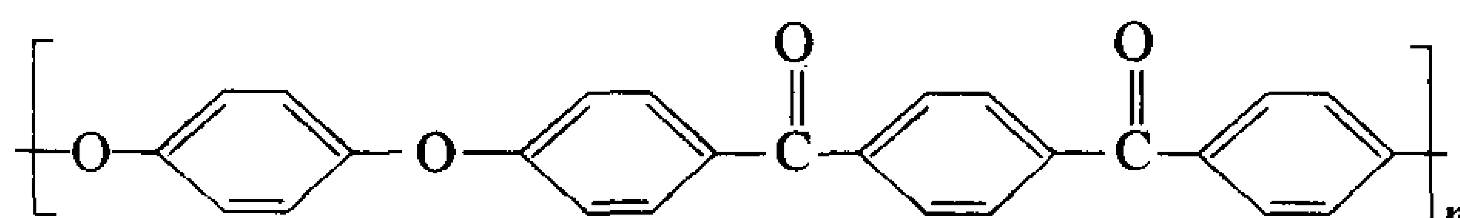
在电子电器领域，PEKK用于制造电线被覆层、高温接插件等。在机械设备和OA机器领域，PEKK用于制造各种齿轮、轴承、轴承保持器、超速离心机零件、泵体叶轮等。

表2.4-122 PEKK的性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm^{-3}	1.3	拉伸弹性模量/GPa	4.5
熔点/℃	338	伸长率/%	4.0
玻璃化转变温度/℃	156	阻燃性（UL94）	V-0
拉伸强度/MPa	102	氧指数/%	40

（3）聚醚醚酮酮（缩写代号PEEKK）

结构式



1）性能 PEEKK分子结构中的酮基/醚键的比例与PEK相同，其熔点和玻璃化转变温度与PEK相近，也具有优异的耐热性、机械强度和模量。表2.4-123示出了德国Hoechst公司生产的商品牌号为Hostatec X915 PEEKK的性能。主要的商品牌号有Hoechst AG公司的Hostatec X915。

表2.4-123 Hostatec X915 PEEKK的性能

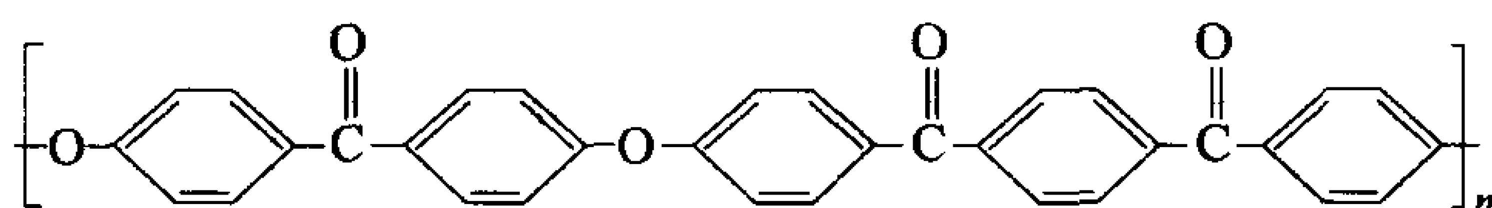
项目	数值	项目	数值
密度/g·cm^{-3}	1.3	拉伸弹性模量/GPa	4.0
熔点/℃	360	断裂伸长率/%	36
玻璃化转变温度/℃	160	抗冲强度/J·m^{-1}	
热变形温度（1.82 MPa）/℃	160	无缺口	不断裂
拉伸强度/MPa	86	缺口	51

2）成形与应用 PEEKK的成形加工与PEEK相似，也可采用注射、挤出、吹塑、层压成形及静电涂覆等方法加工。由于PEEKK的熔点高于PEEK，因而成形温度也高于PEEK，注射成形的料筒温度一般控制在380~410℃，在此范围内，熔体流动性良好，不需采用特殊的成形设备和特殊的成形技术。

PEEKK在电子电器领域，用于制造高温接插件、电线电缆被覆层等。玻璃纤维增强PEEKK制造的气门弹簧座已在汽车上应用。在航空领域，1990年起美国航空管理局要求在飞机内部使用的材料的释热量（HR）应低于65 kJ，现在飞机上使用的许多高分子材料，如ABS、聚碳酸酯、酚醛树脂和环氧树脂都不能达到这一数值，而PEEKK则可满足此要求。

（4）聚醚酮醚酮酮（缩写代号PEKEKK）

结构式



PEKEKK由德国BASF公司在1990年开发成功并投产，商品名称Ultrapek。在众多的聚芳醚酮同系物中，它是仅次于PEEK的一个重要品种。主要的商品牌号有BASF公司的Ultrapek

1）性能 表2.4-124、表2.4-125分别列出了Ultrapek主要品级一览表和部分品级的性能。

① 力学性能 PEKEKK力学性能优异，强度高，模量大。未增强品级的拉伸强度为118 MPa，玻璃纤维增强品级达185 MPa。而碳纤维增强品级更高达240 MPa。

PEKEKK在长时间静载荷下的蠕变量很小，即使在高温高载荷作用下也很小。在150℃载荷为20 MPa时，初期应变为1.7%，经1 000 h后增加至3.5%，而玻璃纤维及碳纤维增强品级的蠕变量更小。

表2.4-124 Ultrapek（PEKEKK）主要品级一览表

分类	未增强	玻璃纤维增强	碳纤维增强	高润滑特殊复合材料
低黏度、高流动性品级	A1000	A1000G6（30%）	A1000C4（20%） A1000C6（30%）	
标准注射成形品级	A2000	A2000G4（20%） A2000G6（30%）	A2000C6（30%）	KR4190
高黏度注射成形品级	A3000			

表2.4-125 Ultrapek（PEKEKK）部分品级的性能

项目	A1000	A2000	A3000	A2000G6	A2000C6	KR4190
密度/g·cm^{-3}	1.30	1.30	1.30	1.53	1.44	1.45
拉伸强度/MPa	98	118	118	185	240	160
伸长率/%	>2.8	5.2	5.2	>2.5	>1.6	2.0
弯曲最大应力/MPa		130	130	250	340	
冲击韧强度/kJ·m^{-2}						
23℃	4.7	5.6	6.2	11	11	42
-30℃	4.1	5.0	5.5	10	9	38
热变形温度(1.82 MPa)/℃	170	170	170	>250	>250	285
使用温度上限/℃						
2 000 h后拉伸强度	250	250	250	250	250	250
数小时内拉伸强度	>300	>300	>300	>300	>300	350
线胀系数/10^{-5}K^{-1}	4.1	4.1	4.1		0.9	1.9
体积电阻率/Ω·cm	>10^{16}	>10^{16}	>10^{16}	>10^{15}	2×10^{6}	
表面电阻率/Ω	>10^{15}	>10^{15}	>10^{15}	>10^{15}	2×10^{3}	
成形收缩率/%	1.19	1.40	1.40	0.50	0.29	0.50

PEKEKK经过10^7以上循环次数，各品级的弯曲应力均能保持初期值的70%以上。

② 耐热性 Ultrapek在目前上市的聚芳醚酮品种中具有最高的耐热性。长期连续使用温度为250～260℃，短时间（数小时）可达300℃以上。而且在高温下能保持其优良的机械强度和刚性。它的线膨胀系数和金属、陶瓷相近。特别是碳纤维增强的品级，线膨胀系数仅为0.9×10^{-5}/℃，即使在高温下也具有稳定的尺寸精度。

③ 阻燃性 不加阻燃剂，Ultrapek的阻燃性也能达到UL94 V-0级。未增强品级的极限氧指数为36%，在工程塑料中处于较高水平。从分子结构可知，它仅由碳、氢和氧三种元素组成，因此强制燃烧时不会产生含氮的氧化物、硫化物和氯化物等有毒气体，而且发烟浓度极低。

④ 电性能 Ultrapek具有较高的体积电阻率和介电强度，显示了良好的电气绝缘性能。它的介电常数和介电损耗角正切的温度依存性及频率依存性均低。试验表明，从-50℃到其玻璃化转变温度，在宽广的温度范围内，温度对其介电常数和介电损耗角正切的影响很小。另外，Uhrapek的碳纤维增强品级的表面电阻率为2×10^{-3} Ω，具有防静电功能。

⑤ 耐化学药品性 Ultrapek除了会被浓硫酸溶解而外，对其他几乎所有的化学药品均是稳定的。表2.4-126列出了Ultrapek的耐化学药品性。

表2.4-126 Ultrapek（PEKEKK）的耐化学药品性

名称	拉伸强度保持率/%	断裂伸长率保持率/%	质量变化/%	长度变化/%
40% NaOH	100	96	0	0
氨溶液（浓）	100	95	0.1	0
40%硝酸	99	97	0.1	0
65%硝酸	96	107	2.7	0
浓盐酸	100	96	0	0
50%硫酸	106	102	0	0
浓硫酸	溶解			
30%过氧化氢	100	93	0.2	0
丙酮	99	98	0.1	0
苯甲醛	101	98	0.1	0
苯	98	94	0	0
乙醚	100	100	0	0
二甲基甲醛	100	95	0.1	0
二氯甲烷	98	95	0.3	0.1
96%醋酸	100	95	0	0
醋酸乙酯	100	98	0	0
乙醇	100	98	0.1	0
乙二醇	100	94	0.1	0
甲醛水溶液	100	93	0.2	0
正庚烷	100	98	0	0
甲醇	100	98	0.1	0
甲乙酮	100	98	0.2	
四氯乙烯	100	95	0	0
三氯乙烯	99	98	0.3	0
四氯化碳	100	95	0	0
甲苯	100	95	0	0
二甲苯	99	95	0	0

注：试验条件为室温下浸渍7 d。

⑥ 其他性能 Ultrapek具有优异的耐水性、耐热水性和耐蒸汽性能。将它浸于23℃的水中，其平衡吸水率为0.8%。在140℃加压热水中浸泡5 000 h后，其拉伸强度和

伸长率均不降低。在长时间高压蒸汽的作用下，其性能也基本上没有变化。

Ultrapek 的耐辐射性能也非常好。在宽广的温度范围内，它对 X 射线、β 射线和 γ 射线的辐照均很稳定。即使在 200℃和 10^7 Gy γ 射线辐照下，其拉伸强度也没有变化。

2）成形加工 Ultrapek 可采用注射、挤出、吹塑、层压等多种方法成形，以注射成形为主。表 2.4-127 示出了 Ultrapek 各品级的注射成形工艺条件。

表 2.4-127 Ulreapek 的注射成形工艺条件

品级	料筒温度/℃	模具温度/℃	成形收缩率/%	螺旋线流动长度/mm
A1000	390～420	180～210	1.0～2.0	500
A2000	390～420	180～210	1.0～2.0	290
A3000	390～420	180～210	1.0～2.0	240
A1000C4	400～430	180～210	0.1～0.9	
A1000C6	400～430	180～210	0.1～1.0	155
A1000G6	400～430	180～210	0.4～1.5	250
A2000G4	400～430	180～210	0.5～1.5	180
A2000G6	400～430	180～210	0.4～1.5	120
A2000C6	400～430	180～210	0.2～1.2	78

由于 Ultrapek 各品级的熔点均很高，所以注射成形的料筒温度一般需控制在 390～430℃这样的高温范围内。在这一温度范围内，Ultrapek 树脂的熔体流动性良好，成形时并不需要采用特殊技术。Ultrapek 还可采用机械切削、粘接、超声波焊接、电镀和涂装等方法进行二次加工。

3）应用领域 作为特种工程塑料，Ultrapek 主要用于机械、电子电器、航空航天和医疗器械等领域。以下为部分应用实例：①泵体叶轮；②螺旋桨；③齿轮和轴承保持器；④飞机用燃料泵；⑤电线被覆；⑥医疗器械。

(5) 杂萘联苯聚醚酮（PPEK）

大连理工大学研究开发，大连宝力摩新材料有限公司生产 PEEK 树脂有三种，分别为 KETRON PPSU1000、PPEK－M 模压共混级聚醚醚酮、PPEK－I 注塑挤出级聚醚醚酮、杂萘联苯聚醚砜酮。具有较高的玻璃化转变温度（143℃）和熔点（334℃），这是它可在有耐热性要求的场合中应用的理由之一。其负载热变型温度高达 316℃（30% GF 或 CF 增强牌号），连续使用温度为 260℃。

1）KETRON PPSU1000

① 性能

(a) 物理及化学性能见表 2.4-128。

表 2.4-128 KETRON PPSU1000 的物理、化学、热和电性能

项目		性能指标
密度/g·cm^{-3}		1.31
吸水性/%	在 23℃水中浸泡 24 h/96 h	0.06/0.12
	在 23℃，50% RH 空气中连续	0.2
	在 23℃水中浸透	0.45
M_g/℃		340
23℃时之导热性/W·K·m^{-1}		0.25
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	23～100℃之间的平均值	50
	23～150℃之间的平均值	50
	150℃以上平均值	110
热变形温度（方法 A：1.8 MPa）/℃		160
长时间最高使用温度/℃	短时	310
	连续：至少 20 000 h	250
可燃性	氧指数/%	35
	UL 94（1.5/3 mm 厚）	V－0/V－0
击穿强度（23℃）/kV·mm^{-1}		24
体积电阻率（23℃）/Ω·cm		10^{16}
表面电阻率（23℃）/Ω		10^{15}
相对介电常数 ε_r（23℃）	100 Hz	3.2
	1 MHz	3.2
介质损耗因数（23℃）	100 Hz	0.001
	1 MHz	0.002

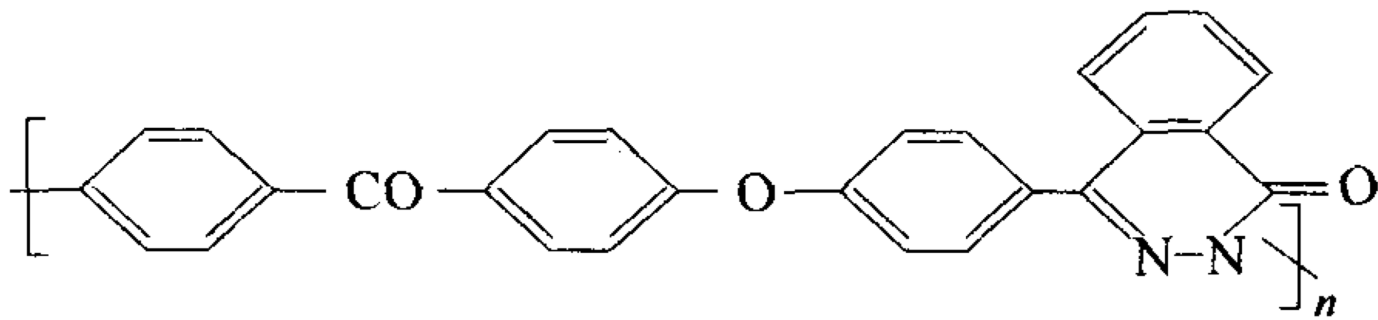
(b) 力学性能见表 2.4-129。

表 2.4-129 KETRON PPSU1000 的力学性能

项目	性能指标
拉伸强度/MPa	110/－
断裂伸长率/%	20
拉伸弹性模量/MPa	4 400
1%正常应变的压缩应力/MPa	29
2%正常应变的压缩应力/MPa	57
摆锤冲击韧度（无缺口）/kJ·m^{-2}	未破坏
摆锤冲击（缺口）/kJ·m^{-2}	3.5
压痕硬度/MPa	230
洛氏硬度	M105

② 应用 广泛用于航空航天、军工、汽车、计算机、电子电器、家电、电力、机械、化工、轻工等各领域。

2）PPEK 杂萘联苯聚醚酮（phthalazinon ether ketone）结构式：



杂萘联苯聚醚酮（PPEK）属高耐热热塑性树脂，有优异的力学性能、耐溶剂抗化学腐蚀性能、抗辐射和阻燃性等，特别适用作高性能复合材料的基体树脂和特种工程塑料。

① 性能

(a) 物理及化学性能 PPEK－M 模压共混级聚醚醚酮、PPEK－I 注塑挤出级聚醚醚酮物理及化学性能如表 2.4-130。

表 2.4-130 PPEK 的物理及化学性能

性能	指标	性能	指标
外观	自然色/黑色	线胀系数(23～250℃平均值)/10^{-6}K^{-1}	43
密度/g·cm^{-3}	1.35	熔点	NA
粒度/μm	20	表面电阻率/Ω	1.26×10^{15}

续表 2.4-130

性能	指标	性能	指标
玻璃化转变温度/℃	263	体积电阻率/Ω·cm	2.77×10^{16}
热变形温度（压力1.8 MPa）/℃	236	击穿强度/kV·mm^{-1}	43.9
5%热失重/℃	490	介电常数	3.4
热导率（23～250℃平均值）/W·（m·K）$^{-1}$	0.353		

（b）力学性能　PPEK－M模压共混级聚醚醚酮、PPEK－I注塑挤出级聚醚醚酮力学性能如表2.4-131。

表 2.4-131　PPEK 的力学性能

性能		指标	性能		指标
拉伸强度/MPa		108	弯曲强度/MPa	23℃	172.4
拉伸模量/GPa		1.61		150℃	136.4
压缩强度/MPa	23℃	120.35		220℃	103
	150℃	87.23		280℃	69.38
	220℃	78.32	断裂伸长率/%		15.3
	280℃	49.36	硬度（洛氏）		R125
非缺口冲击强度/kJ·mm^{-1}		86			

（c）耐环境性能　PPEK－M模压共混级聚醚醚酮、PPEK－I注塑挤出级聚醚醚酮耐环境性能如表2.4-132。

表 2.4-132　PPEK 的耐环境性

性能	指标	性能	指标
吸水率（23℃水中浸泡24 h）/%	0.35	短期工作温度/℃	320
长期工作温度/℃	280	瞬时工作温度/℃	400

（d）使用性能　可以在高温蒸汽或高压水环境下工作很长时间而不出现明显的性能下降。高温下不溶解于大多数溶剂使其具有良好的抵抗各种有机和无机化学品腐蚀的性能。

② 成形工艺　PPEK－M模压共混级聚醚醚酮加工工艺如表2.4-133所示。

表 2.4-133　PPEK－M 模压共混级聚醚醚酮加工工艺

性能		指标	性能		指标
预热	温度/℃	180	加热	压力/MPa	10～30
	时间/h	3		温度/℃	370～400
	温度/℃	150		时间/h	0.5～1.5
	时间/hr	10	保压（反复加压2～3次并保压20 min取出）	第一次/MPa	70
预压（70～100 MPa）105%干燥物料		2～3次		第二次/MPa	80
冷却		40℃/h，低于150℃取出			

③ 应用　作为一种特种工程塑料，PEEK在汽车领域、机械工业领域、能源工业、电子信息产业、航空航天工业、医疗卫生领域及粉末喷涂领域有着广泛的用途。

3）杂萘联苯聚醚砜酮（PPESK）　PPESK属高耐热热塑性树脂，有优异的物理力学性能、耐溶剂抗化学腐蚀性能、抗辐射和阻燃性等，特别适用作高性能复合材料的基体树脂和工程塑料。

① 性能

（a）物理及化学性能　如表2.4-134所示。

表 2.4-134　PPESK 的物理及化学性能

性能	指标	性能	指标
外观	自然色/黑色	线胀系数（23～250℃平均值）/℃$^{-1}$	—
密度/g·cm^{-3}	1.35	熔点	NA
粒度/μm	20	表面电阻率/Ω	3.65×10^{15}
玻璃化转变温度/℃	284	体积电阻率/Ω·cm	2.29×10^{16}
热变形温度（压力1.8 MPa）/℃	244	击穿强度/kV·mm^{-1}	39.1
5%热失重/℃	500	介电常数	3.45
热导率（23～250℃平均值）/W·（m·K）$^{-1}$	0.360		

（b）力学性能　如表2.4-135所示。

表 2.4-135　PPESK 的力学性能

性能		指标	性能		指标
拉伸强度/MPa		93	弯曲强度/MPa	23℃	154
拉伸模量/GPa		1.41		150℃	119.1
压缩强度/MPa	23℃	125.24		220℃	104.6
	150℃	102.53		280℃	79.49
	220℃	81.63	断裂伸长率/%		13
	280℃	53.64	硬度（洛氏）		R126

（c）耐环境性能　如表2.4-136所示。

表 2.4-136　PPESK 的耐环境性能

性能		典型值	性能	典型值
抗辐射性	γ射线吸收剂量	≥10^7 GY	吸水率/%（23℃水中浸泡24 h）	0.28
	中子（＞1.0 Mev）	≥10^{14} n/cm^2	短期工作温度/℃	320
长期工作温度/℃		280	瞬时工作温度/℃	400

（d）使用性能　可以在高温蒸汽或高压水环境下工作很长时间而不出现明显的性能下降。高温下不溶解于大多数溶剂，具有良好的抵抗各种有机和无机化学品腐蚀的性能。

（e）使用工艺　PPESK模压共混级聚醚砜酮加工工艺如表2.4-137所示。

表 2.4-137　PPESK 模压共混级聚醚砜酮加工工艺

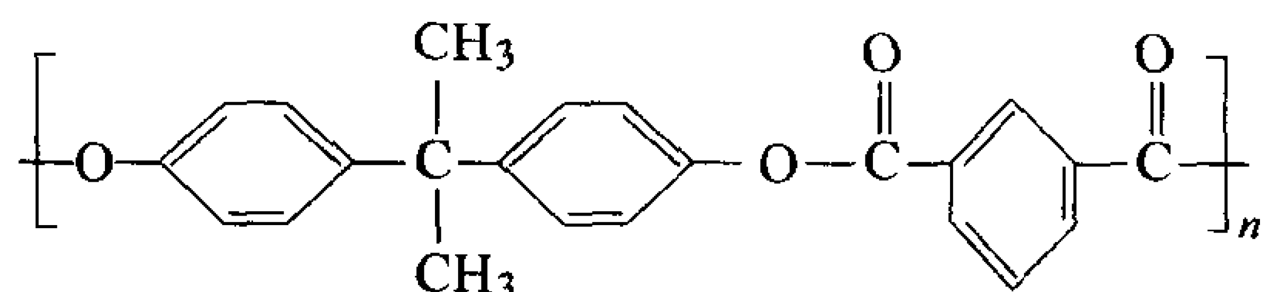
性能		指标	性能		指标
预热	温度/℃	180	加热	压力/MPa	10～30
	时间/h	3		温度/℃	370～400
	温度/℃	150		时间/h	0.5～1.5
	时间/h	10	保压（反复加压2～3次并保压20 min取出）	第一次/MPa	70
预压（70～100 MPa）105%干燥物料		2～3次		第二次/MPa	80
冷却		40℃/h，低于150℃取出			

② 应用　作为一种特种工程塑料，PPESK在汽车领域、机械工业领域、能源工业、电子信息产业、航空航天工业、医疗卫生领域及粉末喷涂领域有着广泛的用途。

6　聚芳酯和改性聚芳酯

6.1　聚芳酯

结构式



(1) 性能

1) 物理力学性能　聚芳酯（PAR）具有优良的耐蠕变性、耐冲击性、应变回复性、耐磨性，以及较高的机械强度和刚性。表2.4-138列举了聚芳酯几个主要品级的物理力学性能。

表2.4-138　聚芳酯的物理力学性能

项目	U-100（耐热品级）	U-1060（通用品级）	U-4015（高流动性品级）	U-8000（吹塑成型品级）
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.21	1.21	1.24	1.26
洛氏硬度	R125	R125	R124	R125
吸水率（20℃，24 h）/%	0.26	0.25	0.20	0.15
吸湿性（65%RH，24 h）/%	0.07	0.07	0.05	0.03
拉伸强度/MPa	71.5	75.0	83.0	72.5
伸长率/%	50	62	62	95
弯曲强度/MPa	97.0	95.0	115.0	113.0
弯曲弹性模量/GPa	1.9	1.9	2.0	1.9
压缩模量/MPa	96.0	96.0	98.0	98.0
悬臂梁冲击强度(缺口)/$J\cdot m^{-1}$	150~250	250~350	250~350	80~150

聚芳酯在很宽的温度范围内显示出较高的拉伸强度。

与聚碳酸酯相比，聚芳酯的抗冲强度的绝对值略低，但它与试样厚度的依存性比聚碳酸酯要小，当厚度在6.4 mm以上时，其抗冲强度反而比聚碳酸酯高（表2.4-139）。聚芳酯的抗冲强度与分子量（特性黏数）的关系较大，当特性黏数小于0.5时，悬臂梁抗冲强度降至150 J/m以下。在21 MPa的载荷下，其蠕变量也很小。

表2.4-139　聚芳酯和聚碳酸酯抗冲强度的比较

项目	聚芳酯	聚碳酸酯
悬臂梁冲击强度(缺口)/$J\cdot m^{-1}$		
1.6 mm	300	750
3.2 mm	200	720
6.4 mm	130	120
12.8 mm	110	80

对于高分子材料来说，除了完全弹性体外，外力作用下均会产生永久变形。但聚芳酯显示了优异的应变回复性。表2.4-140表示出了聚芳酯、聚碳酸酯和聚甲醛的滞后损失率和形变的关系。从表中可知，聚芳酯的滞后损失小，当形变较大时，聚芳酯的滞后损失比聚碳酸酯和聚甲醛要小得多。在较高的温度下，聚芳酯仍能保持这一优良性能，不致产生过大的残留应变。

2) 热性能　聚芳酯的分子主链中含有较密集的苯环，所以具有优异的耐热性。在1.82 MPa下，聚芳酯（U-100）的热变形温度达175℃。用热重法测定，其初始失重温度为400℃，分解温度为443℃；用示差扫描量热法（DSC法）测定，聚芳酯的玻璃化转变温度为193℃，比聚碳酸酯约高50℃左右，比聚砜也要高3~4℃。因此，聚芳酯各种性能受温度的影响，要比聚碳酸酯和聚砜更小，而且线膨胀系数小，尺寸稳定性更好。与其他一些工程塑料相比，聚芳酯还具有优良的耐焊锡性和很低的热收缩率（表2.4-141）。

表2.4-140　聚芳酯及聚碳酸酯和聚甲醛的滞后损失率和应变的关系

应变率/%	变形距离/mm	滞后损失率/%					
		U-1060聚芳酯		聚碳酸酯		聚甲醛	
		变形1次	变形10次	变形1次	变形10次	变形1次	变形10次
0.06	15.9	1.9	4.7	2.7	7.5	5.7	11.0
0.07	18.5	2.4	6.5	3.2	9.7	7.3	13.0
0.08	21.1	2.8	7.1	5.7	21.3	8.5	15.6
0.09	23.7	3.2	8.9	9.5	30.0	8.9	16.4
0.10	26.4	3.4	11.4	14.7	39.2	9.6	16.0
0.11	29.1	4.1	14.4				
0.12	31.7	4.7	16.0	23.6	44.4	11.3	18.9
0.13	34.4	5.7	20.0				

表2.4-141　聚芳酯及其他工程塑料的热收缩率

名称	热收缩率/%			
	110℃热处理	130℃热处理	150℃热处理	170℃热处理
U-100聚芳酯	0	0	0.15	0.20
U-1060聚芳酯	0	0.02	0.18	0.23
U-4015聚芳酯	0	0.08	0.25	
U-8000聚芳酯	0.15	1.80		
聚碳酸酯	0	0.05	0.20	
聚砜	0	0	0.13	0.20
聚甲醛	0.26	0.35	0.73	

聚芳酯属自熄性塑料，不燃。不含阻燃剂的1.6 mm厚的试样可达到UL94 V-0级。聚芳酯的氧指数为36.8。它除了比含有卤素的聚氯乙烯、聚偏氯乙烯及聚四氟乙烯、聚苯硫醚、聚酰亚胺等低一些而外，比其他塑料，包括含有阻燃剂的品种的氧指数均要高。

3) 电性能　聚芳酯的电性能类似聚甲醛、聚碳酸酯和聚酰胺，而耐电压性特别好（参见表2.4-142、表2.4-143）。

表2.4-142　聚芳酯的电性能

项目	U-100	U-1060	U-4015	U-8000
体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	2×10^{16}	2×10^{16}	2×10^{16}	2×10^{16}
耐电弧性/s	129	129	120	123
介电常数（10^6 Hz）	3.0	3.0	3.0	3.0
介质损耗因素（10^6 Hz）	0.015	0.015	0.015	0.015

表2.4-143　聚芳酯及其他工程塑料的耐电压性

名称	厚度/mm	耐电压/kV	介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$
U-100聚芳酯	1.70	51	30
U-1060聚芳酯	1.70	58	34
玻璃纤维增强PBT	1.60	53	33
聚砜	1.93	50	26

聚芳酯的吸湿性小，它的电性能在潮湿环境中也是十分稳定的。例如，聚芳酯的体积电阻率在干燥环境下为2×

10^{16} Ω·cm，在 23℃水中浸泡 96 h 后，仍有 2.8×10^{15} Ω·cm。聚芳酯的电性能受温度的影响也较小，聚芳酯的体积电阻率在 160℃仍能保持 10^{14} Ω·cm 以上。

4）化学性能　聚芳酯作为非结晶性工程塑料，容易被卤代烃、芳香烃或酯类溶剂所侵蚀，但其耐酸性和耐油性良好。表 2.4-144 列举了聚芳酯在一些有机溶剂中的内聚能密度及发生溶剂开裂的临界应变值。聚芳酯分子量越小，环境温度越高，溶剂开裂的时间越短。

表 2.4-144　聚芳酯在一些有机溶剂中的内聚能密度及发生溶剂开裂的临界应变值

名称	内聚能密度/10^6 J/m^{-3}	临界应变值/%
正己烷	30.5	1.34
乙醚	30.9	0.63
环己烷	34.3	1.62
甲基异丁基酮	35.1	0.35
四氯化碳	35.9	0.36
甲苯	37.2	0.20
醋酸乙酯	38.0	0.28
三氯乙烯	38.5	溶解
丙酮	41.4	0.28
二硫化碳	41.8	0.53
异戊醇	41.8	1.34
异丁醇	43.9	1.38
异丙醇	48.1	1.34
正丁醇	49.7	1.19
乙腈	49.7	0.87
正丙醇	49.7	1.44
二甲基亚砜	50.2	0.48
苯甲醇	50.6	0.59
丙二醇	52.7	3.07
乙醇	53.1	1.42
甲醇	60.6	1.94
乙二醇	61.0	4.30
二甲基甲酰胺	80.3	3.83

5）其他性能　聚芳酯的透明性优异，折射率为 1.61，比聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸酯均高，而其光线透过率在厚度为 2 mm 时为 87%，与聚碳酸酯大体相同。聚芳酯具有优良的耐紫外线照射性。0.1 mm 厚的聚芳酯能全部阻挡 350 nm 以下波长的光。聚芳酯是耐候性优异的工程塑料之一。其耐候性明显优于聚碳酸酯。

（2）技术标准

表 2.4-145 列出了晨光化工研究院聚芳酯企业标准的技术指标。

表 2.4-145　晨光化工研究院聚芳酯企业标准的技术指标

项目	指标	项目	指标
外观	白色粉末或浅黄色粒料	体积电阻率/Ω·cm	≥10^{16}
固有黏度	0.6～1.2	介电常数（50 Hz）	≤3.4
抗拉强度/MPa	≥65	介电强度/kV·mm^{-1}	≥20
简支梁冲击韧度（缺口）/kJ·m^{-2}	≥20	介质损耗因素（50 Hz）	≤2.3×10^{-2}
热变形温度（1.82 MPa）/℃	≥170		

（3）成形加工

1）成形特性　聚芳酯的熔体黏度较高，在同一温度下，大约为聚碳酸酯的 10 倍，这就要求有较高的成形温度，以获得较好的流动性。

聚芳酯的流动性与制品厚度也有一定关系，当厚度小于 2 mm 时，流动性便迅速降低。因此，聚芳酯在成形薄壁制品时，应给予较高的温度和压力。

微量水分会引起聚芳酯在成形过程中分解，因此成形前对聚芳酯进行预干燥是十分重要的。含水量通常控制在 0.02%以下。干燥条件为 110～140℃、6 h。

2）注射成形　聚芳酯可以用一般的注射机注射成形，但其熔体黏度较大，所需成形温度较高，为防止物料烧结炭化，一般应避免采用装有针型阀的注射机。

聚芳酯的成形收缩率与聚碳酸酯相近，均为 0.05%左右。通常注射成形聚碳酸酯的模具，也可用于聚芳酯的注射，但对于形状较为复杂的制品，为弥补聚芳酯流动性欠佳的缺点，则应将模具浇口、流道等加工得稍大些。

聚芳酯在注射成形时的模具温度一般较高，如模温过低，注射成形后制品的残留应变大，有的甚至在不施加任何外力的情况下就产生开裂，对于厚度不均匀及弯角较多的制品，残留应变更大。

在进行模具设计时，应处理好与制品使用寿命密切相关的应力集中问题。在成形有弯角 R 的制品时，选取 R 值十分重要。表 2.4-146 列出了具有不同弯角 R 值的拉伸抗冲强度。从表中可知，R 值小，抗冲强度则明显降低。

表 2.4-146　具有不同弯角 R 值的拉伸抗冲强度

塑料名称	弯角 R/mm		
	0.1	0.5	1.0
聚芳酯	2.4	3.9	5.5
尼龙 66	0.4	0.9	
聚甲醛	1.2	2.4	

当 R/T（制品厚度）在 0.3 以下时，应力集中系数迅速增大，在进行模具设计时，R/T 一般取 0.5 以上为好。

表 2.4-147 列举了聚芳酯的注射成形工艺条件。

表 2.4-147　聚芳酯注射成形工艺条件

项目	U－100，U－1060	U－8000	AX－1500
料筒温度/℃			
后部	300～320	250～270	230～250
中部	330～350	260～300	240～260
前部	330～350	260～300	240～260
模具温度/℃	120～140	80～100	50～70
注射压力/MPa	110～130	90～110	80～120
螺杆背压/MPa	6～12	6～12	6～12
保持压力/MPa	50～110	50～110	40～80
成形周期/s	15～30	15～30	15～30

3）挤出成形　与注射成形相比，聚芳酯挤出成形的温度一般要低 10～20℃左右。聚芳酯的熔体黏度较高，为了改善塑化效果，一般采用长径比、扭矩及功率较大的挤出机。为避免剪切发热造成聚芳酯烧结炭化，螺杆的转速不宜过高，螺杆和口模在结构上应尽量减少容易造成物料滞留的部位。表 2.4-148 列举了聚芳酯挤出成形的工艺条件。

4）吹塑成形　聚芳酯可采用吹塑成形方法制造耐热瓶和饮料水用瓶。聚芳酯的吹塑成形工艺与 PET 相似。一般采用一步法（热型坯法）成形工艺，在同一台设备上，先经注射成形制成形坯，然后趁热双轴拉伸吹塑成形。表 2.4-149

列出了聚芳酯吹塑成形品级 U－8400 的吹塑成形工艺条件。

表 2.4-148　聚芳酯挤出成形工艺条件

项目	U－100	U－8000	AX－1500
料筒温度/℃			
后部	310	260	220
中部	330	270	230
前部	340	280	240
口模温度/℃	320	260	220

表 2.4-149　聚芳酯 U－8400 吹塑成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		模具温度/℃	≤30
后部	260	注射压力/MPa	70
中部	280	拉伸温度/℃	100～110
前部	280	干燥条件	100℃，7 h 以上

5）二次加工　聚芳酯的涂装性良好。聚氨酯、环氧树脂及乙烯基类型的涂料对聚芳酯均有很好的黏附性和密着性，而且在涂装时无需使用底漆。利用聚芳酯优良的耐热性，还可对其进行烘烤涂装。

与聚碳酸酯的硬度（铅笔硬度 B 级）相比，聚芳酯具有更高的硬度（H 级），但为了进一步提高它的硬度及耐擦伤性，还可用有机硅树脂系列的硬质涂料对其进行硬涂处理。

（4）应用领域

聚芳酯是透明特种工程塑料，具有优良的耐热性、阻燃性、抗冲击性、紫外线屏蔽性和耐候性等特点所以广泛用于电子电器、汽车、机械、医疗及食品等领域。

1）电子电器　主要用作开关（如键盘、透明旋钮、触头、手柄及外壳等），电位器，插座，连接器，线圈绕线管。继电器（如外壳、基板及起动开关等），发光二极管（如外壳、反射板框、灯头等），照明灯泡零件，干燥器零件，高频电子加热器零件，磁带录音机的滑动零件（如齿轮、摇臂、滑杆等），微型电子计算机零件，LED（大型电子显示器）反射板，CD－ROM（只读光盘）驱动器的结构零件等。

2）汽车　聚芳酯在汽车上，主要用作灯光反射器、照明装置零件、滑动零件及透明零部件等。

3）机械

① 机械设备　聚芳酯主要用于制造塑料泵和各种滑动零部件。

② OA 机器　聚芳酯可用于制造传真机零件、打印机的凸轮和 FDD（电脑软盘驱动器）等。

③ 精密机械　聚芳酯可用于制造手表零件和照相机零件等。

4）医疗及食品　在医疗领域，目前已制造了多种药品中空容器。还制造了假牙及眼耳鼻喉科医疗器械。在食品领域，可用于制造耐热瓶。

5）其他　聚芳酯还可用于制造梳子、眼镜框架和夹子等日用杂货品。

6.2　改性聚芳酯

（1）耐化学药品聚芳酯

聚芳酯的耐化学药品性不甚理想，采用碳纤维改性的 AX 系列聚芳酯，则耐化学药品性能得到改善，明显改善耐有机溶剂性能，且成形加工性能也得到大幅度地提高。表 2.4-150 为 AX 系列聚芳酯的性能。

（2）玻璃纤维增强聚芳酯

1）UG 系列玻璃纤维增强聚芳酯　UG 系列玻璃纤维增强聚芳酯是以 U 系列聚芳酯为基体树脂，经玻璃纤维增强而制得的产品。它具有优良的耐热性、力学性能和尺寸稳定性。UG 系列聚芳酯的热收缩率比 U 系列低得多。

表 2.4-150　AX 系列聚芳酯的性能

项目	AX－1500	AXN－1502	AXN－1500
密度/g·cm^{-3}	1.17	1.20	1.31
拉伸强度/MPa	74	81	83
弯曲强度/MPa	92	94	97
伸长率/%	20～30	10～20	3～5
弯曲弹性模量/GPa	2.2	2.3	2.4
冲击强度（缺口）/J·m^{-1}	50～90	30～50	20～40
热变形温度（1.82 MPa）/℃	150	147	140
线胀系数/10^{-5}℃$^{-1}$	7.7	7.4	7.2
介电强度/kV·mm^{-1}	25	25	25
体积电阻率/Ω·cm	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}
介电常数（10^6 Hz）	3.6	3.5	3.5
介质损耗因素（10^6 Hz）	0.042	0.038	0.035
耐电弧性/s	84	77	72
阻燃性（UL94）	HB	V－2	V－0

非结晶性工程塑料，包括 U 系列聚芳酯在内，耐应力开裂性都比较差，但用玻璃纤维增强的 UG 系列聚芳酯，在耐应力开裂性方面得到了很大的改善，特别是作为带有金属嵌件的制品，UG 系列聚芳酯的成形残留应力很小，可以有效地防止开裂的发生。表 2.4-151 列举了 UG 系列玻璃纤维增强聚芳酯的性能。

表 2.4-151　UG 系列玻璃纤维增强聚芳酯的性能

项目	UG－100－30	UG－1060－30	UG－2030－30	UG－4015－30	UG－8000－30
玻璃纤维含量/%	30	30	30	30	30
密度/g·cm^{-3}	1.44	1.44	1.45	1.45	1.46
吸水率(3.2 mm, 24 h)/%	0.24	0.23	0.20	0.18	0.13
拉伸强度/MPa	135	138	140	140	144
伸长率/%	2.5	2.5	2.5	2.4	2.3
弯曲强度/MPa	130	138	145	150	156
弯曲弹性模量/GPa	5.8	5.9	6.2	6.5	7.5
冲击强度（缺口）/J·m^{-1}	102	106	105	110	130
洛氏硬度（R）	122	122	122	122	121
线胀系数/10^{-5} K^{-1}	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
热变形温度（1.82 MPa）/℃	180	169	160	141	121
介电强度/kV·mm^{-1}	35	41	34	32	40
体积电阻率/Ω·cm	4.6×10^{16}	4.6×10^{16}	4.0×10^{16}	4.0×10^{16}	2.8×10^{16}
介电常数（10^6 Hz）	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
介质损耗因素（10^6 Hz）	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
耐电弧性/s	120	120	120	120	120
阻燃性（UL94）	V－0	V－0	V－2	V－2	V－2
成形收缩率/%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

2）AXG系列玻璃纤维增强聚芳酯　AXG系列玻璃纤维增强聚芳酯是以AX系列聚芳酯为基础原料，经玻璃纤维增强而制得的产品。AXG系列聚芳酯的热变形温度，随玻璃纤维含量的增加而增加，但增加的幅度不大。

与聚酰胺、聚甲醛、PBT的玻璃纤维增强的品级相比，AXG系列聚芳酯只要含有较少的玻璃纤维，即可达到相当的强度和尺寸稳定性。翘曲量可控制到最低限度，制品的密度也较小。表2.4-152列举了AXG系列玻璃纤维增强聚芳酯的性能。

表2.4-152　AXG系列玻璃纤维增强聚芳酯的性能

项目	AXG-1500-20	AXNG-1502-20	AXNG-1500-20
玻璃纤维含量/%	20	20	20
密度/g·cm^{-3}	1.31	1.33	1.51
吸水率(3.2 mm,24 h)/%	0.65	0.65	0.60
拉伸强度/MPa	130	125	125
伸长率/%	9.0	7.0	7.0
弯曲强度/MPa	150	140	140
弯曲弹性模量/GPa	5.8	6.2	7.3
冲击强度（缺口）/J·m^{-1}	55	54	54
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	5.0	5.0	5.0
热变形温度(1.82 MPa)/℃	175	170	165
介电强度/kV·mm^{-1}	30	25	25
体积电阻率/Ω·cm	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}
介电常数（10^6 Hz）	3.6	3.6	3.6
介质损耗因数（10^6 Hz）	0.04	0.04	0.04
耐电弧性/s	70	50	30
阻燃性（UL94）	HB	V-2	V-0
成形收缩率/%	0.4	0.4	0.4

（3）高反射遮光聚芳酯

以AX系列聚芳酯为基体，用特殊的无机填料为填充剂进行改性，可制得高反射遮光聚芳酯，目前主要有AX-1500W和AXN-1500W等品级。它们具有反射率高，耐热，遮光和易于成形加工等特点，比常用的反射遮光材料（如改性聚苯醚、ABS、PBT等）更有优越性。表2.4-153列举了高反射遮光聚芳酯的性能。

高反射遮光聚芳酯可采用注射、挤出等方法成形加工。高反射遮光聚芳酯主要用于制造发光二极管的板用材料和电子显示器的反射板等。

表2.4-153　高反射遮光聚芳酯的性能

项目	AX-1500W	AXN-1500W
密度/g·cm^{-3}	1.37	1.51
拉伸强度/MPa	81	75
伸长率/%	14	11
弯曲强度/MPa	80	88
弯曲弹性模量/GPa	2.8	3.0
冲击韧度/kJ·m^{-2}	50	30
热变形温度（1.82 MPa）/℃	150	130
阻燃性（UL94）	HB	V-0
反射率/%	90	88~89
介电强度/kV·mm^{-1}	25	25
体积电阻率/Ω·cm	10^{14}	10^{14}
耐电弧性/s	80	80

（4）聚芳酯合金

1）PAR/PC合金　在高温下，将聚芳酯和聚碳酸酯熔融共混，可制得PAR/PC合金。聚芳酯酯基和聚碳酸酯的碳酸酯基反应，脱除CO_2，生成嵌段共聚物，成为两聚合物的相容剂。从而可得到高透明、相容性良好的聚合物合金。

PAR/PC合金有单一的玻璃化转变温度，通过改变聚芳酯与聚碳酸酯的比例，可以制得不同玻璃化转变温度的合金。PAR/PC合金与聚碳酸酯相比，使用温度明显提高，并且紫外线屏蔽性和耐候性优良。和聚碳酸酯、聚芳酯相同，PAR/PC合金透明性优异，其光线透过率在厚度为2 mm时为85%~90%。表2.4-154列出了PAR/PC合金U-Polymer P系列的性能。

以PAR/PC合金为基体树脂，添加玻璃纤维、碳纤维或无机填料，可以制得各种力学性能和耐热性优良的增强材料。PAR/PC合金的成形加工性能和聚芳酯相比有了很大改善，能够较为方便地成形薄壁和大型制品。注射成形工艺条件见表2.4-155。

表2.4-154　PAR/PC合金U-Polymer P系列的性能

项目	P-1001	P-3001	P-5001
密度/g·cm^{-3}	1.21	1.21	1.21
吸水率（3.2 mm，24 h）/%	0.26	0.25	0.25
拉伸强度/MPa	70	69	68
断裂伸长率/%	60	60	80
弯曲强度/MPa	83	85	90
弯曲弹性模量/GPa	2.0	2.0	2.1
悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m^{-1}	300	300	450
洛氏硬度（R）	123	123	120
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	6.2	6.2	6.3
热变形温度（1.82 MPa）/℃	175	160	155
介电强度/kV·mm^{-1}	31	30	30
体积电阻率/Ω·cm	2.0×10^{16}	2.0×10^{16}	2.0×10^{16}
介电常数（10^6 Hz）	3.0	3.0	3.0
介质损耗因素（10^6 Hz）	0.01	0.01	0.01
耐电弧性/s	127	125	125
阻燃性（UL94）	V-2	V-2	V-2
光线透过率（厚度2 mm）/%	85	87	90
浊度（厚度2 mm）/%	3.0	3.0	3.0

表2.4-155　PAR/PC合金U-Polymer P系列注射成形工艺条件

项目	P-1001	P-3001	P-5001
料筒温度/℃			
后部	320	300	300
中部	340	330	310
前部	350	340	320
模具温度/℃	90~130	80~120	80~120
注射压力/MPa	100~150	100~150	100~150

PAR/PC合金可用于制造移动电话的天线零件、耐热机械零件、半导体零件、光缆接线箱、透明阻燃零件以及汽车灯具等。

2）PAR/PET合金　PAR/PET合金是经熔融混炼PAR、PET制得。由于在熔融混炼时，PAR和PET之间发生酯交换反应，所以能得到具有单一T_g、透明的相容合金。由于PAR/PET合金是相容性共混体系，各项性能与组成的关系基本呈现连续的线性变化，因此可利用组成比的改变来调节性能。

PAR/PET合金的性能特点是能够保持聚芳酯的优良透明

性，又能显著改善聚芳酯的成形加工性、耐化学药品性和耐油性。表2.4-156为PAR/PET合金的性能与共混物组成的关系。

表2.4-156　PAR/PET合金的性能与共混物组成的关系

项目	PAR/PET组成比				PET
	6/94	20/80	40/60	60/40	
熔点/℃	250	244			255
玻璃化转变温度 T_g/℃	76	82	100	118	73
热变形温度（1.82 MPa）/℃	75	81	95	110	74
密度/g·cm^{-3}	1.33	1.31	1.28	1.26	1.34
拉伸强度/MPa	65.0	67.0	71.0	78.5	64.0
伸长率/%	350	280	220	110	390
弯曲强度/MPa	100	109	116	90	98
弯曲弹性模量/GPa	2.70	2.81	2.83	1.93	2.68
悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m^{-1}	30	50	64	120	30
光线透过率（3 mm）/%	90	91	91	88	90

PAR/PET合金可用注射、挤出、吹塑、压延等方法成形加工。可用于制造吹塑成形品、多层薄板、打印机指示器壳体、各种透镜、医疗器材、各种文具、木梳等。

以PAR/PET合金为基体树脂，通过用特殊的玻璃纤维或无机填料增强，可以制得高模量、低翘曲、低各向异性和高平滑性的增强材料。这种材料已商品化，商品名称U－Polymer UM系列。表2.4-157示出了UM系列PAR/PET合金的性能。

表2.4-157　UM系列PAR/PET合金的性能

项目	UM－8420－20	UM－8430RG
密度/g·cm^{-3}	1.43	1.51
吸水率（3.2 mm，24 h）/%	0.13	
拉伸强度/MPa	74.0	64.5
伸长率/%	6.5	16.0
弯曲强度/MPa	122	108
弯曲弹性模量/GPa	4.8	4.4
悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m^{-1}	45	44
热变形温度（1.82 MPa）/℃	98	100
成形收缩率/%	0.3	0.3
阻燃性（UL94）	HB	HB

UM系列PAR/PET合金成形加工容易，可以成形大型薄壁制品。和结晶性树脂不同，能够制得尺寸稳定性良好的制品。

UM系列PAR/PET合金可用于制造精密反射器，数据处理装置结构零件以及多面反射镜相关零件等。

3）PA/PAR合金　聚酰胺（尼龙6、尼龙66等）是工程塑料中能取得最佳物性和价格平衡的最好的塑料之一。将聚酰胺和在聚合阶段调制的聚芳酯在熔融状态下混合，聚酰胺的端氨基和聚芳酯的端羧基发生反应，生成非相容性聚合物合金。从微观结构看，PA/PAR合金是一种海岛结构，PA为海相，PAR为岛相，具有均一形状的PAR微粒子，分散在PA中。

PA/PAR合金兼具结晶性树脂PA和非结晶性树脂PAR的优点，不仅能提高PAR的熔体流动性，而且具有优良的强度、韧性、振动衰减和耐化学药品。

另外，用特殊玻璃纤维增强PA/PAR合金，其增强效果明显优于增强PAR的品种。随着玻璃纤维含量的增加，PA/PAR合金的弯曲弹性模量迅速增大。

PA/PAR合金成形性能良好，可用注射、挤出等方法成形加工。

4）PAR/氟树脂合金

①UF－100聚芳酯合金　U－100聚芳酯和聚四氟乙烯经熔融共混制得的塑料合金UF－100具有优良的耐磨性，它的极限PV值高达954 kPa·m/s，比聚甲醛（380 kPa·m/s）和聚碳酸酯（460 kPa·m/s）要高得多。它的摩擦系数小，温度对它的影响不大，对滑动磨耗的抵抗性优异。表2.4-158和表2.4-159分别示出了UF－100聚芳酯合金和部分聚芳酯品级的动摩擦系数和极限PV值。

表2.4-158　UF－100聚芳酯合金和部分聚芳酯品级的动摩擦系数

名称	摩擦速度/cm·s^{-1}	压力/kPa	动摩擦系数
U－100	61	500	0.535
U－100＋3%二硫化钼	61	500	0.462
AX－1500	61	500	0.442
UF－100	61	500	0.382

注：对磨材料S45钢。

表2.4-159　UF－100聚芳酯合金和部分聚芳酯品级的极限 *pv* 值

名称	速度/cm·s^{-1}	极限 *pv* 值/kPa·m·s^{-1}	*pv* 平均值/kPa·m·s^{-1}
U－100	35	478	510
	61	553	
	81	543	
	103	468	
U－100＋3%二硫化钼	35	478	538
	61	553	
	81	553	
	103	381	
AX－1500	35	298	343
	61	299	
	81	392	
	103	381	
UF－100	35	1 581	954
	61	898	
	81	633	
	103	702	

注：对磨材料S45钢。

②L系列聚芳酯合金　L系列聚芳酯合金是由U－100聚芳酯和氟树脂经熔融共混制得的新型材料。它能保持聚芳酯的耐热、应变回复、尺寸稳定和耐冲击。表2.4-160示出

表2.4-160　L系列聚芳酯合金的性能

项目	L－1003	L－4003	L－8005
密度/g·cm^{-3}	1.23	1.25	1.29
吸水率（3.2 mm，24 h）/%	0.26	0.20	0.15
拉伸强度/MPa	67.6	71.5	63.7
断裂伸长率/%	50	60	85
弯曲强度/MPa	82.3	88.0	99.0
弯曲弹性模量/GPa	2.06	2.25	2.50
悬臂梁冲击强度(缺口)/J·m^{-1}	250	196	80
洛氏硬度（R）	125	125	125
热变形温度（1.82 MPa）/℃	175	132	110

续表 2.4-160

项目	L-1003	L-4003	L-8005
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	6.1	6.2	
介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	39	35	
体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	2.0×10^{16}	2.0×10^{16}	
耐电弧性/s	130	120	
成形收缩率/%	0.8	0.8	

了L系列聚芳酯合金的性能。L-1003的动摩擦系数为0.14~0.62，受温度的影响小，在高温下也很稳定。其平均临界PV值比聚甲醛、聚碳酸酯、聚酰胺都大得多，而且不论与对磨材料连续或间断摩擦，比磨损量都较小。

PAR/氟树脂合金可用注射、挤出等方法成形加工，它主要用于制造滑动结构零件，如精密齿轮、CD重放设备零件以及CD-ROM驱动器的结构零件等。

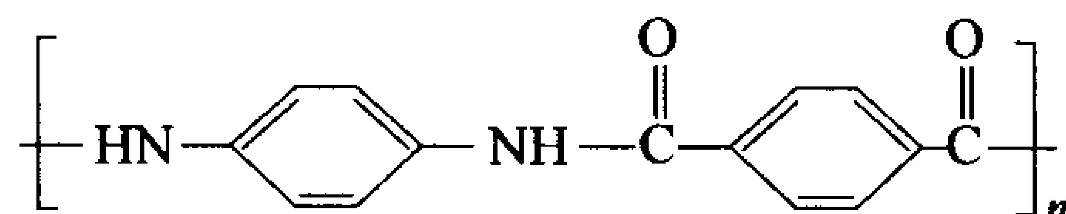
7 液晶聚合物

7.1 溶致液晶聚合物 Kevlar

中文名称　聚对苯二甲酰对苯二胺

俗名　芳纶树脂

结构式



1）性能　芳纶-1414树脂为淡黄色粉状物，聚合物的特性黏数一般为4.5~7.0。力学性能和耐热性优异。280℃、100 h后，抗拉强度保持率仍在85%以上；320℃、100 h后，尚能保持50%左右。

芳纶-1414树脂制成的纤维拉伸强度可达0.196 N/dex以上，超过碳纤维和钢丝。模量为9.94 N/dex，是钢丝的5倍，而密度只有钢丝的1/6~1/5。耐高、低温性极为优异，在200℃仍有0.147 N/dex的强度，在-45℃下仍保持与室温时相当的韧性。芳纶纤维的线膨胀系数小，尺寸稳定性优异，耐疲劳。对氧稳定，具有自熄性，能耐酸、碱、盐、液体燃料，能溶解在98%的浓硫酸。

芳纶树脂可制成薄膜，其强度高于均苯型聚酰亚胺薄膜Kapton，并具有优良的柔韧性。表2.4-161为美国Du Pont公司的Kevlar纤维性能。表2.4-162列出了Kevlar薄膜性能。

表 2.4-161　Kevlar 纤维性能

项目	Kevlar29	Kevlar49	Kevlar149
相对密度	1.44	1.44	1.47
吸湿率/%	4.3	4.3	1.5
拉伸强度/GPa	3.6	3.6	3.4
模量/GPa	83	124~131	172~179
伸长率/%	4.4	2.9	1.9

表 2.4-162　Kevlar 薄膜性能

项目	数值	项目	数值
拉伸强度/MPa	200	介电常数	7.0
伸长率/%	40~60	介电损耗角正切	0.03
软化温度/℃	280	介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	200
体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	6×10^{15}		

2）成形加工　芳纶-1414树脂和芳纶-14树脂现主要用于纺丝。先将芳纶树脂溶解于98%以上的浓硫酸中，制成各向异性的液晶浆液，然后在纺丝设备上经喷丝、洗涤、高温处理，即可得到高强度、高模量纤维。

3）应用领域　芳纶树脂和纤维由于具有高强度、高模量、耐高低温、耐疲劳、尺寸稳定、不易燃、耐化学腐蚀等特点，已成功地用于宇航、交通运输、电子通讯等领域。

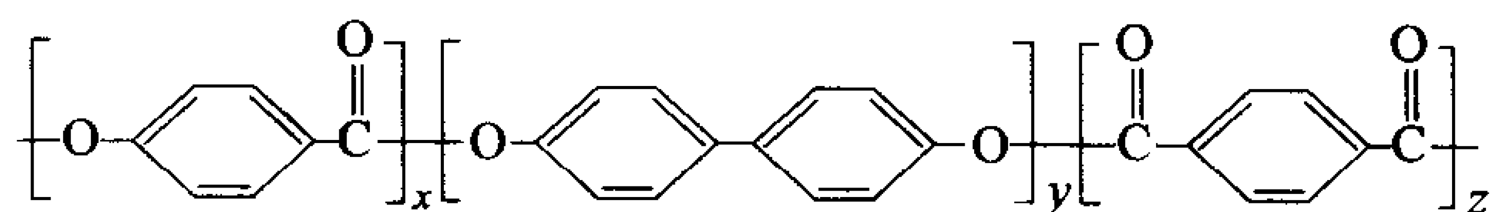
在宇航领域，Kevlar纤维和环氧树脂等制成的复合材料用作火箭发动机壳体，能大幅度的减轻自重，提高其射程；Kevlar纤维复合材料还可制作飞机的地板材料、雷达罩、整流罩、机身门窗、内装饰材料、尾翼结构材料、座椅及大线骨架等。在交通运输领域，Kevlar纤维用于制作汽车轮胎帘线，具有承受负荷高、质量轻、省燃料等特点。Kevlar纤维还大量用于制作船舶绳索。在电子通讯领域下Kevlar纤维可用于制作海底电缆、光通讯电缆的增强骨架材料。

此外，Kevlar纤维还可用于制作赛艇、船桨、羽毛球拍等体育器材；防弹背心、赛马服等防护材料；以及各种耐高温、耐磨的垫片、刹车片等。

7.2 热致液晶聚合物 Xydar

中文名称　共聚芳酯

结构式



（1）性能

1）力学性能　Xydar为热致液晶高分子，其分子链呈刚性，成形时沿流动方向取向，在流动方向上强度很高，显示出类似纤维增强聚合物的特性。表2.4-163列出了Xydar主要品级的物理力学性能。

Xydar注射成形制品由七个不同的取向层组成。最外层是由分子链沿流动方向取向的表层组成，0.2~0.3 mm厚；芯层的分子链的取向和表层不同。在表层的影响下显示出的这种强度特性则依成形品的厚度而变化，厚度越小，强度和模量越大（表2.4-164）。

Xydar的耐蠕变性优异，特别是高温下的抗蠕变性能与通用工程塑料相比具有明显的优越性。

2）热性能　Xydar属I型液晶聚合物，由主链呈液晶性的刚性分子链组成，主链之间的分子力大，因此耐热性极为优异。在目前已商业化的热塑性工程塑料中具有最高的耐热性能。在200~300℃ Xydar能保持实用的机械强度和刚性。

表 2.4-163　Xydar 的物理力学性能

项目	SRT-300	SRT-500	FC-110	FC-120	FC-130	RC-210	RC-220
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.35	1.35	1.70	1.79	1.86	1.60	1.81
吸水率/%			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01
拉伸强度/MPa	110	112	96	99	73	140	105
拉伸弹性模量/GPa	14.3	14.6	13.2	12.7	11.8	16.2	14.6
弯曲强度/MPa	140	141	140	140	100	160	123
弯曲弹性模量/GPa	12.4	12.4	9.3	9.8	8.8	13.6	12.7
压缩强度/MPa			73	76	49	70	51
压缩弹性模量/GPa			2.95	3.10	3.40	3.30	1.10
冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$							
缺口	16.6	24.4	8.6	7.5	4.3	10.7	7.0
无缺口	39.1	45.5	58.4	27.3	8.0	61.6	22.5
洛氏硬度（R）			79	97	82	77	79

Xydar的耐热老化性能极为优异，在270℃的高温下，经过一年的热老化后，其抗拉强度仍能保持初始值的一半左右。

表 2.4-164　Xydar 的力学性能和成形品厚度的关系

项目	SRT－300			FC－130		
	3.2 mm	1.6 mm	0.8 mm	3.2 mm	1.6 mm	0.8 mm
拉伸强度/MPa	111	156	186	81	91	98
拉伸弹性模量/GPa	20.1	17.1	20.4	13.5	13.9	16.9
弯曲强度/MPa	138	167	208	107	120	127
弯曲弹性模量/GPa	12.7	13.9	21.9	11.0	12.5	12.7

表 2.4-165 示出了 Xydar 主要品级的线膨胀系数和热导率。Xydar 的线胀系数相当低，和金属相近，因而制品的尺寸精度高，适合精密成形。

表 2.4-165　Xydar 的线胀系数和热导率

品级	线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	热导率/W·(m·℃)$^{-1}$
SRT－300	－0.009	0.138
SRT－500	0.16	0.138
FC－110	1.51	0.312
FC－120	1.62	0.351
FC－130	0.90	0.448
RC－210	1.16	0.219
RC－220	0.71	0.419
铝	2.50	
不锈钢	1.08	

3）阻燃性　Xydar 阻燃性优异，即使不使用阻燃剂，它的极限氧指数依品级不同，也可达 42%～47%，在工程塑料中是相当高的；按 UL94 规格，其阻燃级可达 V－0 级。

将 Xydar 制造的 3 mm 厚的板材，放在 1 000℃的火焰上烧，经过 15 min 也不会穿孔，可见 Xydar 的阻燃性、耐热性和绝热性极为优异。

4）电性能　Xydar 具有优良的电绝缘性能。其介电性能受频率和温度的影响较小。表 2.4-166 列出了 Xydar 主要品级的电性能。

表 2.4-166　Xydar 的电性能

项目	SRT－300	SRT－500	FC－110	FC－120	FC－130	RC－210	RC－220
介电强度/kV·mm^{-1}	23.6	25.2	20.1	18.5	37.6	25.2	23.6
耐电弧性/s	186	198	192	193	244	188	148
体积电阻率/Ω·cm			4.0×10^{15}	4.0×10^{15}	4.0×10^{15}	1.1×10^{16}	5.3×10^{15}
表面电阻率/Ω					1.5×10^{14}		
介电常数							
10^2 Hz	3.56	3.45	4.59	4.91	4.58		
10^4 Hz	3.10	3.08	3.94	4.19	4.27	3.55	3.82
介质损耗因素							
10^2 Hz	0.006 8	0.007 5	0.008 0	0.009 0	0.016		
10^4 Hz	0.041	0.037	0.031	0.031	0.026	0.034	0.028

5）耐化学药品性　如表 2.4-167 所示，Xydar 对有机溶剂、酸碱、油类和洗涤剂等均有优异的抵抗性。

(2) 成形加工

1）成形特性　Xydar 在熔融状态下分子链呈一维有序规整棒状排列，分子间缠绕很少，因而黏度低，流动性好，成形容易。

表 2.4-167　Xydar（SRT－300）的耐化学药品性

名称	试验条件	强度保持率/%
水	167 d，82℃	100
醋酸	7 d，回流	100
醋酸乙酯	7 d，回流	97
20%硫酸	30 d，50℃	100
70%硝酸	11 d，23℃	98
37%盐酸	30 d，50℃	100
甲乙酮	7 d，回流	96
异丙醇	7 d，回流	100
三氯乙烯	7 d，50℃	100
洗涤剂	30 d，50℃	100
漂白剂	30 d，50℃	99
10%氢氧化钠	30 d，50℃	95
苯酚	7 d，100℃	100
氯甲烷	30 d，回流	100
煤油	30 d，50℃	100
汽油	30 d，50℃	100
刹车油	30 d，50℃	98
变速器油	30 d，50℃	100
乙二醇	30 d，50℃	100

如前所述，Xydar 等液晶聚合物的成形制品具有各向异性的特点，在流动方向上力学性能高，而与流动方向成直角方向上的力学性能低。这是液晶聚合物的一个主要缺点。表 2.4-168 表示 Xydar 部分品级力学性能的各向异性。Xydar 的这一缺点，可通过添加玻璃纤维或碳纤维等措施加以改进。

2）注射成形　注射成形是目前 Xydar 的主要成形方法。

表 2.4-168　Xydar 力学性能的各向异性

品级	弯曲强度/MPa		弯曲弹性模量/GPa	
	MD（流动方向）	TD（垂直方向）	MD（流动方向）	TD（垂直方向）
SRT－300	130	79	12.0	4.3
SRT－500	106	80	10.6	4.1
FSR－315	103	60	12.1	5.1
FC－130	102	56	12.3	5.4

① 成形机的选择　通常选用螺杆式成形机，长径比为 20～24，压缩比为 3。由于成形温度高，并要求准确控制温度，故以采用比例积分微分控制为好。为防止喷嘴部位固化，喷嘴部位的温度必须独立控制。考虑到可能使用加入填充材料的复合材料，应选用耐磨损的成形机。成形机一次注料量至少是成形机能力的 30%，最好在 50%以上。

② 成形品设计　Xydar 成形品的尺寸和性能，要受取向的方向和取向的程度所左右，而取向则由熔融物料在模具内的流动方向和剪切速率的大小所决定。考虑到这些因素，Xydar 在成形时，有必要对制品和模具进行设计。

Xydar 的成形收缩率虽然小，但在流动方向和垂直方向的差别较大，这在成形品设计时必须关注。设计时还应注意成形品厚度的变化、拐角处曲率的选取以及加强筋的设置部位等。熔接部位的强度一般较低，制品及模具设计时必须充分注意，特别应避免出现对接型的熔接线，应力集中部分也不能出现熔接线。

③ 模具设计　Xydar 原料有时含有填充材料，所以必须选用能经受填充材料磨损的金属材料制造模具。

浇口虽然可使用通用形式，但浇目的厚度至少是成形品厚度的50%以上，浇口的宽度至少是成形品厚度的2倍。在选择浇口位置时，应尽可能避免产生熔接线，设计时还应考虑不产生应力集中部位。

模具的加热、冷却，可采用热油循环方式或电加热方式。由于热油的温度高，采用热油循环加热时应充分注意漏油问题。采用电加热方式时，一般将电热对分别安装在模具的两半上。并应注意使接合面的温度均匀。

④ 颗粒的预干燥　虽然 Xydar 的吸湿性不大，但它属于聚酯系材料，而且成形温度高，所以成形时原料颗粒必须预干燥。通常在 150℃下干燥 8 h 即可。如果使用除湿干燥机，这一时间可缩短。另外，为了防止成形过程中吸湿，有必要使用料斗干燥器。

⑤ 注射成形条件　表 2.4-169 列出了 Xydar 的注射成形工艺条件。喷嘴部位的加热温度最好单独控制。模具温度则依树脂的流动性、模具设计及成形品的性能要求等而变，温度范围通常为 80～260℃。为了缩短成形周期或防止溢料。可采用较低的模具温度；在有熔接线的场合或对制品表面光泽要求较高时，可采用较高的模具温度。

因 Xydar 的固化速度快，所以在成形品有熔接线的场合，或成形薄壁制品的场合，有必要采用较快的注射速度。

由于成形温度高，如果树脂在成形温度下长时间置放在料筒内，将会老化。一般在成形机停止运转时，料筒温度应降低至 250℃以下。料筒内残留的树脂应全部清除干净。

⑥ 回收再生物料的利用 Xydar 回收再生物料的性能只有少许降低，所以能多次回收再生使用，回收再生物料的每次加入量，一般不应超过总加入量的 25%。

(3) 应用领域

Xydar 主要用于电子电器、机械等领域。

表 2.4-169　Xydar 的注射成形工艺条件

项目	FC－110		FC－130	
	小型机	中型机	小型机	中型机
料筒温度/℃				
后部	350	350	345	345
中部	360	360	355	355
前部	380	385	370	370
喷嘴温度/℃	380	390	375	370
模具温度/℃	250	100	250	100
注射压力/MPa	70～100	70～100	70～100	70～100
成形周期/s				
注射	6.5	6.5	6.5	6.5
冷却	15.5	9.5	15.5	10.5
螺杆转速/r·min⁻¹	98	98	98	98

1) 电子电器　电子电器是 Xydar 最主要的应用领域。Xydar 被广泛用于制造电气接插件、线圈绕线管、继电器零件、电位器等。

另外，可用于制造表面安装用电子零件及各种连接器等；可用于制造高频电子食品加热器用容器；可用作电子封装材料；可用于制造电动机零件等。

2) 机械　在机械设备和 OA 机器领域，Xydar 可用于制造蒸馏塔的填充材料，食品机械的输送带，只读光盘驱动器等。

3) 其他　在汽车领域，Xydar 可用于制造发动机周围的各种零件以及车灯壳体等。

Xydar 用于食品包装。Xydar 薄膜还可用作发热线的被覆膜、热敏复印机用薄膜、柔性印刷电路配线板、渗透膜、磁带带基、耐高温电容器的介质及真空喷涂功能膜等。

Amoco 公司开发成功的 Xydar330 新品级液晶聚合物，可用于制造医疗器皿和手术器械等。

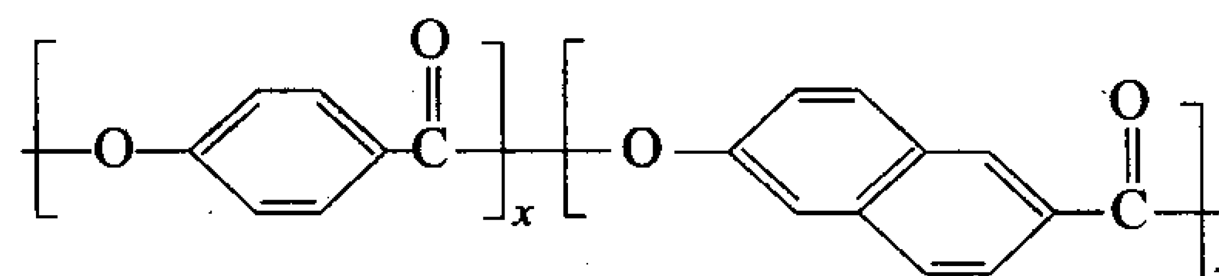
Xydar 作为宇航用轻量化材料正在积极开发之中。

7.3　热致液晶聚合物 Vectra

中文名称　共聚芳酯（含萘化合物）

英文名称　copolymerized aromatic ester

结构式



(1) 性能

和 Xydar 相似，Vectra 在成形时，分子链沿流动方向取向，因而具有优异的力学性能和耐热性。Vectra 主要品级的性能见表 2.4-170。

表 2.4-170　Vectra 的性能

项目	A950（无填充）	A130（30%玻璃纤维）	A230（30%碳纤维）	A410（25%玻璃纤维 25%矿物质）	A540（40%矿物质）	A625（25%石墨）
密度/g·cm⁻³	1.40	1.62	1.49	1.84	1.77	1.54
吸水率/%						
23℃，水中，平衡	0.08	0.05	0.10	0.04	0.06	
23℃，50% RH，平衡	0.03	0.05	0.06	0.04	0.04	
拉伸强度/MPa	210	215	205	175	165	165
伸长率/%	3.0	2.2	1.5	2.1	4.5	6.0
拉伸弹性模量/GPa	10	18	30	21	16	11
弯曲强度/MPa	155	255	270	230	180	150
弯曲弹性模量/GPa	9	15	26	18	14	11
剪切强度/MPa	100	86	94		79	
冲击强度（缺口）/J·m⁻¹	440	140	70	90	110	130
洛氏硬度（R）	60					
热变形温度（1.82 MPa）/℃	180	230	220	230	190	185
极限氧指数/%	35	36				
阻燃性(UL94)						
0.8 mm	V－0	V－0				
1.6 mm	V－0	V－0		V－0		
3.2 mm	V－0	V－0		V－0		

1) 力学性能　Vectra 作为一种液晶聚合物，成形时在流动方向上取向，产生自增强作用，无填充品级 A950 的拉伸强度和弹性模量值相当高（见表 2.4-181），是通用工程塑料的 3 倍左右。抗冲强度与聚碳酸酯相近。

加入玻璃纤维后，弹性模量值更大。特别是加入碳纤维的 A230，拉伸弹性模量高达 30GPa，已达到铝弹性模量值的

一半左右，比模量则和铝相当。但是，加入玻璃纤维或碳纤维后，其拉伸强度与未填充相比变化不大，这是因为填充材料具有阻碍表层强取向层生成的作用，其增强效果在一定程度上被抵消。基于同样的理由，填充材料的抗冲强度与未填充相比有明显下降。

和 Xydar 相似，Vectra 成形品的力学性能也呈现明显的各向异性，加入玻璃纤维或矿物质后，各向异性变弱（见表2.4-171）。

表 2.4-171 Vectra 力学性能的各向异性

项目		A950（无填充）	A130（30%玻纤）	A540（40%矿物质）
弯曲强度/MPa	流动方向	144	195	140
	直角方向	54	92	67
	比值	2.7	2.1	2.1
弯曲弹性模量/GPa	流动方向	10.6	13.7	12.9
	直角方向	2.6	4.7	4.1
	比值	4.1	2.9	3.1

2）热性能 Vectra 耐热性优异，属Ⅱ型液晶聚合物。主要品级的热变形温度为 180～230℃，其制品可高温使用。

Vectra 耐焊锡性优异。A130 品级在 260℃的焊锡中可经受 10 s 的完全浸渍。

Vectra 线膨胀系数低是它的主要特点之一。表 2.4-172 为 Vectra 部分品级的线膨胀系数。从表中可知，线膨胀系数各向异性，一般流动方向上的线膨胀系数与直角方向相比，数值较小。加入碳纤维的 A230 的线膨胀系数，两方向上的总和仅 1.0×10^{-5}/℃，作为塑料，数值很低，和不锈钢等金属材料相当，因而制品的尺寸精度高，适合精密成形。

表 2.4-172 Vectra 的线胀系数 $10^{-5}K^{-1}$

品级	方向	温度/℃			
		30～50	50～100	100～150	150～200
A950	流动方向	-0.5	-0.9	-1.2	-1.2
	直角方向	2.8	3.6	4.6	4.5
A130	流动方向	2.2	1.6	1.4	0.2
	直角方向	1.4	1.2	1.1	-0.2
A230	流动方向	0.2	-0.1	0.1	0.5
	直角方向	0.8	0.6	0.7	1.4
A540	流动方向	1.0	1.0	0.6	-0.4
	直角方向	2.3	2.8	3.2	2.6

注：试片为 80 mm×80 mm×2 mm 平板。

3）阻燃性 Vectra 阻燃性优异，即使不加阻燃剂，主要品级的阻燃性可达 UL94 V-0 级。VectraA950 的极限氧指数为 35%，在工程塑料中处于较高水平。

4）电性能 表 2.4-173 为 Vectra 主要品级的电性能。除了耐漏电痕迹稍低外，其它电性能优良。特别当制品较薄时，介电强度大。例如，0.8 mm 厚的 A950，介电强度可达 59 kV/mm，适用于制造薄壁且绝缘性能有较高要求的电气零件。

表 2.4-173 Vectra 主要品级的电性能

项目		A950（无填充）	A130（30%玻纤）	A540（40%矿物质）
介电常数	10^3 Hz	2.6	2.9	3.3
	10^6 Hz	3.6	3.9	3.9
介质损耗因素	10^3 Hz	0.004	0.003	0.003
	10^6 Hz	0.014	0.016	0.012
体积电阻率/Ω·cm		6×10^{16}	3×10^{16}	3×10^{16}
表面电阻率/Ω		2×10^{16}	2×10^{16}	2×10^{16}
介电强度/kV·mm^{-1}				
	厚度 3 mm	21	23	25
	厚度 1.5 mm	39	43	37
	厚度 0.8 mm	59		
耐电弧性/s		137	137	163
耐漏电起痕指数/V		160	160	175

5）耐化学药品性 表 2.4-174、表 2.4-175 分别示出了 VectraA950 的耐无机药品性和耐有机药品性。除极个别的特殊化学药品或极高温度下会溶解或老化外，VectraA95 对酸、碱在内的几乎所有化学药品抵抗性优异。

表 2.4-174 VectraA950 的耐无机药品性（浸泡 30 天）

药品名称	温度/℃	评价
10%铬酸	23	A
	88	A
70%铬酸	23	A
	88	A
	121	B
37%盐酸	23	A
	88	A
5%硫酸	23	A
	66	A
37%硫酸	23	A
	66	A
70%硫酸	23	A
	60	A
	190	A
90%硫酸	23	A
	60	A
	190	A
80%硅酸	104	A
100%醋酸	118	A
10%氢氧化钠	23	A
	88	A
50%氢氧化钠	23	A
	88	B
5%次氯酸钠	23	A
20%次氯酸钠	88	A
化学镍电镀液	23	A
	88	A
水	110	A
	150	B
	200	C

注：A 为力学性能降低率在 5%以内，质量及尺寸变化率在 2%以内；B 为超过上述程度的变化；C 为不可使用。

表 2.4-175 VectraA950 的耐化学药品性（浸泡 30 天）

药品名称	温度/℃	评价
丙酮	52	A
甲醇	52	A
乙醇	52	A
二氯甲烷	66	A
三氯乙烷	66	A
硝基苯	66	A
硝化甘油	66	A
醋酸乙酯	77	A
戊氟苯酚	60	C
碳酸二苯酯	250	C
二苯胺	66	A
乙二胺	100	C
汽油	50	A
柴油燃料	50	A
电动机油（10W－30）	50	A
制动油	50	A
变速器油	50	A
汽车用不冻液	50	A
液压油	50	A
氟利昂	25	A

注：A、B、C 的评价同表 2.4-185。

（2）成形加工

1）成形特性　和 Xydar 相似，Vectra 也具有液晶性，在熔融状态下分子间缠绕少，黏度低，流动性好。Vectra 的成形温度低于 Xydar，因而成形性能更好。

Vectra 的熔体黏度对剪切速率呈直线下降趋势，接近聚乙烯、聚丙烯典型的剪切速率曲线。利用 Vectra 优良的熔体流动性，可低压成形大型超薄制品。

Vectra 的吸湿尺寸变化极小，A130 的吸湿尺寸变化率仅为 PPS 的 1/4。

Vectra 在熔融状态时，分子链呈刚直伸长状，固化后仍保持这种状态，因此其成形收缩率很小。

2）注射成形　注射成形是 Vectra 的主要成形方法。成形设备采用螺杆式注射成形机。

① 预干燥　Vectra 的吸湿性不大，A950 在 23℃，50% RH 下，平衡吸水率仅为 0.03%。但它是聚酯系材料。为了避免成形时 Vectra 水解，导致分子量下降，成形前必须预干燥颗粒料。预干燥条件为 140～160℃，4 h 以上。为避免成形过程中吸湿，使用料斗干燥器为好。

② 模具设计　Vectra 成形品的性能，一般为 Vectra 分子和填充材料的取向方向和取向程度所决定，而取向由材料在流动时受的剪切力所引起。因此，应根据制品的性能要求，考虑材料在模腔内的流动状况，来设计模具。

由于熔接线部位的 Vectra 的强度较低，所以设计模具时应尽量避免产生熔接线。模具设计中的浇口设计特别重要，Vectra 熔融材料的膨胀率非常小，如果浇口设计不合适，熔融材料在模腔内会脱模，因此应设计足够大的浇口，使熔融材料流入模腔和壁面接触时，又能源源不断扩展下去。浇口的厚度应为成形品厚度的 75%～100%，浇口的宽度至少和浇口的厚度相等。如果不能使用这样的浇口尺寸时，可考虑在浇口附近设置型芯，以防止熔融材料的脱模。通常 Vectra 成形多采用扇形浇口。

③ 注射成形条件　表 2.4-176 列出了 Vectra 注射成形的料筒、喷嘴和材料温度。市售的通用型注射成形机无需改装即可用来成形。

表 2.4-176 Vectra 注射成形的料筒、喷嘴和材料温度

项目	一般品级	C130（30%玻璃纤维增强）
料筒温度/℃		
后部	285～290	315～320
中部	285～290	320～330
前部	285～290	320～330
喷嘴温度/℃	290～300	320～330
材料温度/℃	290～300	320～330

模具温度可控制在 30～150℃内，一般为 70～100℃。模具温度低，对缩短成形周期，防止溢料、气孔有利；模具温度高，对提高制品精度，减少熔接线，消除充模不足等有利。

注射压力依材料的品级、制品形状及模具设计等而变化。但是，由于 Vectra 的熔融黏度很低，因此成形压力比一般的热塑性树脂还低。开始时低压成形，以后慢慢升高压力是一种可取的成形方法。大部分成形品的注射压力为 15～45 MPa。

用注射成形机成形 Vectra 之前，如果使用了其他材料，而该材料在 Vectra 成形温度范围内是稳定的，可不经处理向料筒内送入 Vectra；而如果该材料在 Vectra 成形温度范围是不稳定的，或黏度非常高，这时可首先用聚丙烯或高密度聚乙烯清洗，再将料筒温度升至 Vectra 成形温度。如果下次成形的材料仍是 Vectra，则不必清洗；如果下次成形的是其他材料，则应在停止料筒加热之前，用聚丙烯或高密度聚乙烯清洗。

④ 再生材料的利用　与 Xydar 相比，Vectra 的成形温度较低。在 Vectra 成形温度下，物料具有优良的热稳定性，可多次回收再生使用。Vectra 经过 5 次反复再生使用，它的机械强度和弹性模量仍能保持初始值的 80%～100%（见表 2.4-177）。A950 的缺口抗冲强度经过 5 次反复再生使用保持不变，加入玻璃纤维的 A130 则降低至初始值的一半，这是因为玻璃纤维再生影响较大的缘故。另外，反复再生会使成形品的颜色变深。实际使用时，再生材料的用量一般不超过材料总用量的 25%，这样，对成形品的性能影响甚少，而且可防止颜色变化。

表 2.4-177 Vectra 5 次再生料的性能保持率

项目	A950	A130
拉伸强度/MPa	85	80
拉伸弹性模量/GPa	85	92
伸长率/%	100	100
弯曲强度/MPa	91	88
弯曲弹性模量/GPa	92	98
冲击强度（缺口）/$J \cdot m^{-1}$	100	50

（3）应用领域

1）电子电器　电子电器是 Vectra 的主要应用领域，约占整个用途的 80%以上。以下是部分应用实例：①连接器；②线圈绕线管；③继电器零件；④间歇式开关；⑤晶体振荡基座。

2）机械　Vectra 可用于制造化工厂吸收塔的填料。

添加石墨的 Vectra A625 品级可用于制造精密薄型的齿轮、套筒等零件。

Vectra 还用于制造导杆、筛孔过滤器等机械设备的零部件。

在 OA 机器领域，利用 Vectra 的刚性和阻尼特性，可用

于制造扬声器振动板、CD拾音器及印刷机零件等。

Vectra的线膨胀系数极低，和金属铝处于同等水平，强度和模量相当高，可用它代替金属铝或陶瓷制造电子数据显示器的底盘。

3）其他 Vectra还可用于制造食品加热用容器、齿科用洗净器、吊索缆绳以及用作薄膜和纤维等。

7.4 改性和新型液晶聚合物

近年来，液晶聚合物以惊人的速度发展，新品种、新品级不断涌现。它们大多为Ⅰ型和Ⅱ型液晶聚合物，热变形温度一般在240~270℃内。

液晶聚合物合金更是生产厂家开发研究的重点。它们主要是液晶聚合物和热塑性树脂组成的合金。从液晶聚合物角度看，液晶聚合物的价格比通常的热塑性树脂高许多，通过液晶聚合物与适当质量比的热塑性树脂共混，在不降低性能或稍许降低某些性能的情况下，可达到降低成本的目的；而从热塑性树脂方面来看，则可充分利用液晶聚合物一系列独特优异性能，实现高性能化，并同时达到改善成形加工性能的目的。

（1）新型液晶聚合物

1）Xydar 500/600系列 Xydar500/600系列是日本石油化学公司开发成功的低成本液晶聚合物新品级。有40%玻璃纤维增强的G540、G640以及无机物填充的G665 3个品级。G540和G640尺寸稳定，刚性高，熔接强度与通用级Xydar相比有较大程度改进，耐焊锡性优异（表2.4-178）。

表2.4-178 Xydar500/600系列的性能

项目	G540	G640
相对密度	1.70	1.70
拉伸强度/MPa	149	133
伸长率/%	1.5	1.1
拉伸弹性模量/GPa	20.3	22.1
弯曲强度/MPa	189	159
冲击强度（缺口）/J·m⁻¹	370	240
热变形温度（1.82 MPa）/℃	240	240
成形收缩率/%		
（MD）	0.13	0.08
（TD）	1.42	1.57
焊锡耐热性（浸渍时间60 s）/℃	280	280

2）东丽LC系列 是日本东丽公司开发的熔体流动性和耐热性优异的新品级，适用于成形薄壁制品。由于使用了价格较低的单体，降低了成本。6东丽LC系列液晶聚合物主要性能见表2.4-179。

表2.4-179 东丽LC系列液晶聚合物的性能

项目	LC201G30	LC301G30
玻璃纤维含量/%	30	30
密度/g·cm⁻³	1.61	1.61
拉伸强度/MPa	150	180
伸长率/%	4.5	4.7
弯曲强度/MPa	210	210
弯曲弹性模量/GPa	14.0	14.5
冲击强度（缺口）/J·m⁻¹	100	90
热变形温度（1.82 MPa）/℃	259	272

3）易脱模品级 液晶聚合物成形收缩率小，固化速度很快，一般情况下，只要模具设计合适，脱模应不成问题。但是，最近成形品日益向小型、薄壁、精密发展，脱模性就显得非常重要，是影响成形周期的一个重要因素。为此，日本石油化学公司开发成功了易脱模品级XydarG330。脱模阻力仅为原来相应品级的一半。

（2）液晶聚合物合金

高分子材料通过添加各种填充物性能得到很大改善，这已是众所周知的事实。特别是短切玻璃纤维价格便宜，加入塑料中可大幅度提高强度、模量和耐热性，但与此同时带来许多负面影响，例如：加大了成形加工机械的磨损；磨下的金属粉降低了成形品的品质；增加熔体黏度引起能量消耗增大；以及为了降低黏度而不得不升高温度所引起的聚合物分解等。

在热塑性树脂中加入液晶聚合物，则不发生上述负面影响而实现增强。液晶聚合物在成形加工中的取向带来自增强作用，聚合物合金可增强。这种自增强效果和玻璃纤维增强效果是相当接近的。

近年来，生产液晶聚合物的厂家加大了液晶聚合物合金的研究力度，推出了许多液晶聚合物合金品种。主要有PA/LCP、PC/LCP、PES/LCP、PBT/LCP、POM/LCP、PAR/LCP、PPS/LCP、PEEK/LCP、PEI/LCP和PCTFE/LCP等。

1）PES/LCP合金 将聚醚砜和聚酯系液晶聚合物（Vectra等）加入到单螺杆或双螺杆挤出机中，经熔融共混后再经切粒，可得到PES/LCP合金粒料。

表2.4-180示出了PES及PES/LCP合金（LCP30%）的力学性能。由表可知，在PES中添加LCP，其机械强度和弹性模量增长近1倍，但伸长率则大幅度地降低。这是因为微观岛相的LCP呈高度纤维状取向的缘故。

表2.4-180 PES及PES/LCP合金（LCP30%）的力学性能

材料	剪切速率/s⁻¹	拉伸强度/MPa	伸长率/%	拉伸弹性模量/GPa
PES	30	64.3	74.7	2.52
PES	240	68.9	96.6	2.60
PES	1 150	71.0	129	2.41
PES/LCP	30	115.8	5.9	4.16
PES/LCP	240	126.9	6.5	4.23
PES/LCP	1 150	153.7	5.8	4.74

随着剪切速率的增大，物料的熔体黏度降低。在相同的条件下，PES/LCP的熔体黏度明显低于PES。合金的熔体黏度降低，因而挤出机的扭矩、挤出压力、注射压力等成形加工参数也变低（表2.4-181），成形加工变易。

表2.4-181 PES及PES/LCP的成形加工参数

项目	PES	PES/LCP
挤出扭矩/N·m	68.6~88.2	24.5~34.3
挤出压力/MPa	5.5	2.1
注射压力/MPa	110	55
温度/℃	350	350

2）PA12/LCP合金 将PA12和Vectra加入到单螺杆或双螺杆挤出机中，经熔融共混挤出，再经切粒可制得PA12/LCP合金。

共混挤出物的拉伸强度和弹性模量随着LCP含量的增加而增大。当LCP含量从10%增至20%时，线膨胀系数快速降低；当LCP含量为50%时，线膨胀系数降至0左右；当LCP含量为60%以上时则出现负值。当LCP含量为10%时，熔体黏度最低。

3）PC/LCP合金 将PC颗粒料和Vectra A950颗粒料加

入到单螺杆挤出机中，在280℃下，两种物料熔融共混，挤出后再经造粒，可制得PC/LCP合金粒料。

在PC中加入20%LCP后，流动曲线变为直线，剪切速率对熔体黏度的影响变大。在相同的条件下，PC/LCP合金的熔体黏度低于PC，这对成形加工有利。

虽然PC/LCP部分相容，但是研究表明，当LCP含量在50%以下时，岛相LCP并没有形成纤维状，而呈颗粒状，因此，其拉伸强度、抗弯强度及抗冲强度等力学性能并没有得到提高。

4）PBT/LCP合金　PBT和Vectra在单螺杆或双螺杆挤出机中，经熔融共混挤出后再经造粒，可制得PBT/LCP合金。采用电子显微镜、X射线衍射仪对合金的微观结构研究表明，岛相的LCP呈纤维状排列，因此，其力学性能随着LCP含量的增加而增大。

5）PAR/LCP合金　PAR和Vectra等液晶聚合物，在单螺杆双螺杆挤出机中，经熔融共混挤出后，再经造粒可制得PAR/LCP合金。

表2.4-182示出了PAR及PAR/LCP合金（LCP30%）的力学性能。由表可知，在PAR中加入30%LCP，其机械强度和弹性模量大幅度地增长，而伸长率则大幅度地降低，这是因为岛相的LCP呈高度纤维状取向的缘故。

表2.4-182　PAR及PAR/LCP合金的力学性能

项目	PAR	PAR/LCP（LCP30%）
拉伸强度/MPa	71.0	102.0
伸长率/%	155.0	5.3
拉伸弹性模量/GPa	1.52	4.27
弯曲强度/MPa	67.2	100.6
弯曲弹性模量/GPa	1.76	3.32
冲击强度（缺口）/J·m^{-1}	45.6	18.6

加入LCP，降低了PAR的熔体黏度，改善了成形加工性能，挤出机的扭矩、挤出压力等成形加工参数变低（表2.4-183）。

表2.4-183　PAR及PAR/LCP合金的成形加工参数

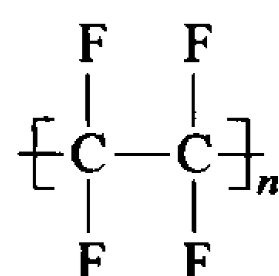
项目	PAR	PAR/LCP
挤出扭矩/N·m	10.8	4.9
挤出压力/MPa	4.5	0.7
温度/℃	300	300

应当指出的是，各种液晶聚合物合金成形品的熔接强度均较低，这是因为两种熔融材料在合流部位不能充分熔合的缘故，因而在制品设计时应尽量避免产生熔接线。

8　氟塑料

8.1　聚四氟乙烯

结构式



（1）性能

聚四氟乙烯（PTFE）为白色粉状或颗粒状，无臭、无味、无毒。PTFE分子结构中含有高键能的碳-氟键，碳链上的氟原子形成屏蔽效应，因此具有一系列突出性能，如耐高低温范围宽、化学性质稳定、耐大气老化和自润滑等。表2.4-184列举了PTFE的性能。

表2.4-184　聚四氟乙烯的性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm^{-3}	2.14～2.20	0.45 MPa	121
吸水率(23℃,24 h)/%	<0.01	1.82 MPa	55
拉伸强度/MPa	22～35	线胀系数/×10^{-5}℃$^{-1}$	10
伸长率/%	200～400	阻燃性（UL94）	V-0
拉伸弹性模量/GPa	400	体积电阻率/Ω·cm	10^{17}～10^{18}
弯曲弹性模量/GPa	420	介电常数	<2.1
压缩弹性模量/GPa	500	介质损耗因数	<2×10^{-4}
冲击强度(缺口)/J·m^{-1}	163	介电强度/kV·mm^{-1}	>17
热变形温度/℃		耐电弧性/s	>300

1）物理力学性能　PTFE密度较大，为2.14～2.20 g/cm^3。几乎不吸水，平衡吸水率小于0.01%。

PTFE坚韧而无回弹性，大分子间的相互引力较小，因此抗拉强度中等，硬度较低，在应力长期作用下会变形，断裂伸长率较高。

PTFE的所有力学性能都受结晶度的影响。它的结晶度一般大于50%，具有典型的结晶聚合物应力-应变特征。温度对PTFE的应力-应变曲线具有明显的影响。随着温度升高，弹性极限值E变小。PTFE在受到外力的瞬间压缩时，压缩变形随应力的增加而增大。

PTFE的蠕变随压缩应力、温度和结晶度的不同而异。温度越高则蠕变越大。PTFE的结晶度在55%～80%之间，蠕变量不超过2%；当结晶度在55%以下和80%以上时，蠕变量迅速增大。

PTFE分子间的相互引力小，表面分子对其他分子的吸引力也很小，因此摩擦系数非常小，润滑性优异。PTFE的摩擦系数随滑动速率的增大而增大，当线速度达到0.5～1.0 m/s以上时趋于稳定；而且静摩擦系数小于动摩擦系数，将这种特性用于轴承制造，可表现为起动阻力小，从起动到运转十分平稳。PTFE的摩擦系数随载荷增加而减小，当载荷达到0.8 MPa以上时趋于恒定。在高速、高载荷下，PTFE的摩擦系数低于0.01。PTFE的摩擦系数不随温度而变化，从超低温到PTFE的熔点，摩擦系数几乎保持不变，只有在表面温度高于熔点时，摩擦系数才急剧增大。

由于分子间引力小，PTFE的硬度低，易被其它材料磨损。但是，只要对磨材料表面粗糙度合适，可相当程度地降低PTFE的磨损量。通常当表面粗糙度在0.1～0.4 μm时，PTFE的磨损量最小。这种现象的实质是：转动或滑动时，对磨材料表面因被覆一层PTFE薄膜，不同材料的对磨变为PTFE自身的摩擦。由于PTFE磨损量很小。当对磨材料表面粗糙度小于0.1 μm时，不能在表面形成一层PTFE薄膜。磨损量始终很大；而当对磨材料表面粗糙度大于0.4 μm时，PTFE磨损太快，对磨材料表面难以形成一层PTFE薄膜，磨损量更大。不同的对磨材料对PTFE的磨损量影响不同。如表2.4-185所示，对磨材料中碳钢最好，铝合金最差。

表2.4-185　不同对磨材料对PTFE磨损量的影响（以碳钢磨损量为1）

对磨材料	相对磨损量	对磨材料	相对磨损量
碳钢	1	不锈钢	1.5～3
铸铁	1～2	镀铬表面	10～20
青铜	1～2	铝合金	20～50

2）热性能　PTFE的热稳定性在所有工程塑料中极为突

出，这是因为PTFE分子的碳－氟键键能大，碳－碳键四周包围着氟原子，不易受其他原子如氧原子的侵袭。虽然它在200℃开始有痕迹量的分解产物出现，但从200℃到熔点，PTFE分解速度极慢，分解量极小。它在200℃下加热一个月后，分解量小于百万分之二，可以忽略不计。400℃以上才显著分解，每小时失重约为0.01%。

PTFE即使在－250℃下不发脆，还能保持一定的挠曲性。PTFE在压力载荷作用下，即使在260℃下，也还有耐蠕变性。在1.82 MPa和260℃条件下，它的瞬间压缩变形仅为5%。PTFE使用温度范围十分宽广，它可在－250～260℃内长期使用，这是PTFE重要的特征之一。

3）电性能　PTFE是一种高度非极性材料，介电性能极其优异。在0℃以上的介电性能不随频率和温度而变化，也不受湿度和腐蚀性气体的影响。

PTFE的体积电阻率大于10^{17} Ω·cm，表面电阻率大于10^{16} Ω，在所有工程塑料中处于最高水平。PTFE不吸水，即使长期浸在水中，其体积电阻率没有明显下降；在100%相对湿度的空气中，其表面电阻率也保持不变。PTFE的体积电阻率随着温度升高而略有下降。

PTFE的结晶度在50%～80%时，介电强度几乎与结晶度无关；当结晶度小于50%时，随着结晶度下降，介电强度也有下降的趋势。PTFE的介电强度随着温度提高缓慢下降；到达使用温度上限（260℃）附近时，介电强度则迅速下降。

PTFE的耐电弧性极好，因为它在高电压下表面放电时，不会因碳化残留碳等导电性物质而引起短路，而是分解成小分子碳氟化合物挥发，所以电绝缘性和耐电弧性良好。

4）耐化学药品性　PTFE化学稳定性极为优异，这是因为PTFE分子中，易受化学侵蚀的碳链骨架被一层键合力很强的氟原子严密地包围起来，聚合物主链不受任何化学物质侵蚀。许多强腐蚀性、强氧化性的化学物质，如浓盐酸、氢氟酸、硫酸、硝酸、氯气、三氧化硫、氢氧化钠和有机酸等，对它都不起作用，因而有塑料王之称。只有熔融的碱金属能夺去PTFE分子中的氟原子，生成氟化物（如氟化钠或氟化钾），使表面变成深棕色。

表2.4-186列举了PTFE薄膜在各类化学药品中浸渍后性能变化的情况。

表2.4-186　PTFE薄膜在各类化学药品中浸泡后性能变化的情况　%

化学药品名称	浸泡7 d后				浸泡28天后			
	抗拉强度变化	伸长率变化	质量变化	厚度变化	抗拉强度变化	伸长率变化	质量变化	厚度变化
硝酸	－6.5	＋4.8	－0.002	＋0.3	－4.4	＋0.018	＋0.018	＋0.3
氢氧化钠	－3.2	＋1.5	＋0.26	0	＋2.5	＋0.14	＋0.14	0
四氯化碳	＋1.1	－4.1	＋1.7	－0.016	＋2.6	＋1.74	＋1.74	－0.01
甲苯	＋4.1	0	＋0.3	0	＋3.2	＋0.4	＋0.4	0
醋酸	＋6.2	＋2.5	－0.002	－0.3	－2.2	＋0.04	＋0.04	－0.3
丙酮	＋2.2	＋4.2	＋1.5	－4.1	＋6.0	＋0.04	＋0.04	－3.0

5）其他性能　在大气环境中，由于PTFE无光敏基团，臭氧也不与之作用，因此耐大气老化性十分突出，即使长期在大气中暴露，表面也不会有任何变化。在将PTFE加工成制品时，也无需添加任何防老剂和稳定剂。

PTFE的阻燃性能也非常突出，氧指数达95%，居塑料之首。不加阻燃剂的PTFE阻燃性能可达UL94 V－0级。

不黏性是PTFE另一重要特性。PTFE的表面能很低，为0.019 J/m²，是已知表面能最小的固体材料品种，因此几乎所有固体材料都不能黏附其表面。

高能射线对PTFE的作用较为明显，主要是打开碳－氟键和碳－碳键，当辐射剂量达10^4 Gy时，PTFE开始显著分解，但机械强度的保持率仍较高。

（2）聚四氟乙烯树脂的技术标准

表2.4-187～表2.4-189分别列出了我国国家标准GB 7136—1989中通用型模压用聚四氟乙烯树脂的技术指标、GB 8329—1987中聚四氟乙烯树脂细粒模压粉的技术要求和GB 11990—1989中糊状挤塑用聚四氟乙烯树脂的技术要求。

表2.4-187　通用型模压用聚四氟乙烯树脂技术指标

项目	指标	
	一级品	二级品
清洁度	A. 板面洁白，质地均匀，不允许夹带任何杂质 B. 直径57 mm棒无黑芯	板面洁净，质地均匀，不允许夹带金属杂质，小于或等于1 mm杂质不得超过2个
拉伸强度/MPa　≥	25.5	22.5
伸长率/%　≥	250	250
表观密度/g·cm⁻³	500±100	500±100
平均粒径/μm	180±80	180±80
含水量/%　≤	0.04	0.04
熔点/℃	327±5	327±5
密度/g·cm⁻³	2.13～2.18	2.13～2.18
热不稳定性指数　≤	50	50
介电强度/kV·mm⁻¹　≥	60	

表2.4-188　聚四氟乙烯树脂细粒模压粉技术要求（摘自GB/T 8329—1987）

项目	SM021－E		SM021－F	
	一等品	合格品	一等品	合格品
清洁度	板面清洁，质地均匀，不允许夹带任何杂质		板面质地均匀，杂质和斑点总数不超过6个，其中0.5～2 mm杂质不超过2个，2～3mm斑点不超过1个	
拉伸强度/MPa	≥27.4	≥25.5	≥27.4	≥25.5
伸长率/%	≥300	≥280	≥300	≥280
表观密度/g·cm⁻³	300～450			
粒度(65 μm筛上保留量)/%	≤15			
含水量/%	≤0.04			
熔点/℃	327±5			
密度/g·cm⁻³	2.13～2.19			
热不稳定性指数	≤50			
介电强度/MV·m⁻¹	≥100	≥80		

（3）成形加工

PTFE的熔融温度为327℃，但树脂在380℃以上才处于熔融状态，熔体黏度高达10^{10} Pa·s。PTFE耐溶剂性极强。因此，它既不能熔融加工，也不能溶解加工，通常只能采用冷压成形然后烧结的方法加工。

PTFE的成形方法主要有：模压成形、挤出成形、涂覆成形和压延成形。

1）模压成形　模压成形是PTFE目前大量采用的成形加工方法。用于这种方法的PTFE原料应是粒子直径为20～600 μm、柔软、有良好加压凝聚性的粉末。相对分子质量通常为5×10^6～6×10^6。模压成形主要有自由烧结和热模压两种。

表 2.4-189 糊状挤塑用聚四氟乙烯树脂技术要求（GB 11990—89）

树脂技术要求							
项目		指标					
		DE141			DE241		
		优级品	一级品	合格品	优级品	一级品	合格品
成形性	挤出压力/MPa	9.7±4.2			27.5±13.5		
	挤出物外观	连续、平直、光滑			连续、平直、光滑		
表观密度/g·dm⁻³		475±100			475±100		
平均粒径/um		425±150			425±150		
含水量/% ≤		0.04			0.04		
熔点/℃		327±10			327±10		
外观		不含杂质的白色颗粒					
模压试样技术要求							
项目		指标					
		DE141			DE241		
		优级品	一级品	合格品	优级品	一级品	合格品
拉伸强度/MPa ≥		20.7	18.6	16.0	20.7	18.6	16.0
伸长率/% ≥		300	250	200	300	250	200
密度/g·cm⁻³		2.17~2.23	2.17~2.25		2.17~2.23	2.17~2.25	
热不稳定性指数 ≤		30	50		30	50	
介电常数（10^6 Hz） ≤		2.1			2.1		
介质损耗因素（10^6 Hz）≤		3×10^{-4}			3×10^{-4}		

① 自由烧结法 在模具中均匀地填充PTFE粉末，室温下用压机在10~100 MPa下预成形，然后把毛坯放入加热炉中，以一定的速度升温至360~380℃烧结，保温到PTFE烧结均匀后，再按一定速度降到室温，得到成品。这种方法在烧结过程中对被烧结物完全不加压力，故称为自由烧结法。

自由烧结法的保压时间一般为几分钟到几十分钟，以完全消除孔隙为标准。孔隙量可从制品的密度检测。密度越大，孔隙量越小；而预成形压力越大，温度越高，则密度越大。

烧结过程升温速度一般为25~60℃/h。烧结时间以制品成为透明或半透明为度，随尺寸不同有所变化，一般是制品厚度每增加1 mm时，烧结时间增加5~8 min。

冷却时间直接影响制品的结晶度和物理力学性能。小件制品的冷却速度可控制在50~150℃/h；大型制品的冷却速度不应大于50℃/h。表2.4-190示出了PTFE自由烧结成形的烧结周期。

表 2.4-190 聚四氟乙烯自由烧结成形的烧结周期

毛坯规格		烧结周期		
尺寸/mm	质量/kg	升温速度/℃·h⁻¹	烧结时间(360℃)/h	冷却速度/℃·h
ϕ50×150	0.2	90	4	30~50
ϕ100×1 100	1.7	60	9	30~50
500×500×1	0.55	100	4	30
ϕ400×ϕ80×600①	75	25	30	(360~315℃) 25 (315℃) 18 (315~25℃) 25

续表 2.4-190

毛坯规格		烧结周期		
尺寸/mm	质量/kg	升温速度/℃·h⁻¹	烧结时间(360℃)/h	冷却速度/℃·h
ϕ400×ϕ80×1 300②	150	25	40	(360~315℃) 25 (315℃) 18 (315~25℃) 25

① 预成形压力15 MPa，保压30 min。
② 预成形压力15 MPa，保压45 min。

② 热模压法 二次加压过程为边加压边冷却，比自由烧结冷却速度更快，制品的结晶度也较小，弯曲疲劳强度和韧性良好，但制品的残留应力较大，故一般需在120~125℃下后处理。

热模压成形的制品的性能主要取决于二次压力。二次压力越高性能越好，但压力过大使溢料增多，造成物料损失。故二次压力一般控制在10~20 MPa为宜。

2）涂覆成形 PTFE可采用喷涂法和浸渍法涂覆成形。

PTFE采用喷涂法可制成涂层和衬里。喷涂法又分为等离子喷涂法、电泳喷涂法、电场喷涂法和气雾喷涂法等。

喷涂液由固含量为60%的PTFE溶液、非离子型或阴离子型表面活性剂、聚乙烯醇等水溶性聚合物增黏剂以及有机溶剂、胶黏剂、颜料、水等组成。

喷涂成形的工序主要有基材处理、喷涂、烧结。

基材种类主要有钢、铸铁、铝、铝合金、陶瓷、玻璃等。铜及铜合金喷涂较为困难，锡、锌、铅等不能喷涂。为保证喷涂均匀和涂层坚固，基材上凡是直角处需倒角处理，倒角半径应为3~10 mm。基材表面在喷涂前还应脱脂和粗化处理。脱脂可采用380℃高温脱脂法和高压水蒸气喷雾

法；粗化一般采用喷砂法，也可在2 000℃下熔融喷射。表2.4-191列出了PTFE喷涂成形工艺条件。

表2.4-191 聚四氟乙烯喷涂成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
喷涂压力/MPa	0.2～0.3	烧结温度/℃	360～380
喷嘴与基材距离/cm	20～25	烧结时间/min	15～30
干燥温度/℃	80～100	涂层厚度/mm	0.01～0.02
干燥时间/min	10		

3）压延成形　PTFE可辊筒压延成不同厚度的薄膜。辊筒压延成形法可分为挤出压延法和直接压延法两种。

① 挤出压延法　在PTFE细粉中，加入黏度较高润滑性好的挤出助剂（如石竹花油），由糊状挤出法先制得预成形品；在助剂尚未挥发时用热辊筒压延；后干燥和烧结，得透明的PTFE薄膜。表2.4-192示出了PTFE挤出压延成形的工艺条件。

表2.4-192 PTFE挤出压延成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
助剂含量/%	27	压延辊筒直径/mm	500
压缩比	30	压延速度/m·min⁻¹	28
机头温度/℃	50	薄膜尺寸/mm	500×0.1
压延温度/℃	70	烧结温度/℃	370～380

② 直接压延法　将粒子直径为20～40 μm的PTFE细粉直接置于两个辊筒之间，以600 mm/min的速度，在0.125 mm辊筒间隙中压延，得到厚度为0.3 mm，密度为2.22 g/cm^{3}的毛坯，将其在直径15 mm的辊筒上卷绕，经烧结后即可得到透明的PTFE薄膜。

直接压延法比挤出压延法具有更大的成形速度，但所制得的薄膜，尺寸不够稳定，厚度不易做得均匀。

(4) 应用领域

PTFE可在－250～260℃宽广的温度范围内使用，化学稳定性、电绝缘性、阻燃性和耐候性优异，吸水率极低，并具有自润滑性和不粘性等一系列独特的性能，是其他工程塑料所无法比拟的。因此，广泛用于机械、电子电器、化工设备、医疗器材和建筑等领域。

1）机械

①轴承

a）薄层轴承　薄层轴承和轴瓦之间应留有一定的间隙，给PTFE留有热膨胀的余地，间隙量如表2.4-193所示。

表2.4-193 聚四氟乙烯薄层轴承的间隙量

轴径/mm	间隙量/mm	轴径/mm	间隙量/mm
6	0.050～0.075	25	0.100～0.150
12	0.075～0.100	50	0.150～0.200

PTFE薄层轴承的极限 pv 值随填料种类、含量及使用条件而异（表2.4-194）。

表2.4-194 聚四氟乙烯薄层轴承的极限 pv 值

聚四氟乙烯种类	极限 pv 值/MPa·m·s⁻¹	
	V=0.5 m/s	V=5 m/s
未填充聚四氟乙烯	0.07	0.10
25%玻璃纤维填充聚四氟乙烯	0.50	0.60
55%青铜粉和5%二硫化钼填充聚四氟乙烯	0.95	0.90

b）浸渍聚四氟乙烯多孔青铜复合轴承

c）聚四氟乙烯与其他塑料的复合轴承

d）聚四氟乙烯滚珠轴承架

② 活塞环；

③ 机床滑动导轨；

④ 密封材料。

2）电子电器　PTFE在电子电器中最主要的用途是制造各种电线电缆绝缘层。

①绝缘同轴射频电缆；②绝缘安装线；③薄膜涂色小截面安装电线；④绝缘低噪声电缆；⑤电池电极；⑥电池隔膜；⑦印刷电路板；⑧传声薄膜。

除了上述用途外，PTFE还被用于制造高精度电容器、电子管管座、接线柱、绝缘柱、压敏型可粘绝缘带等电子电器元件的零件。

3）化工设备　PTFE在化工设备中的应用主要有以下几个方面：

①衬里　PTFE由于分子结构屏蔽优良，防渗透性极好（表2.4-195）。②管道；③阀门；④泵；⑤热交换器

表2.4-195 聚四氟乙烯衬里（厚度0.025 mm）的渗透量

名称	渗透量/g·(m²·d)⁻¹	名称	渗透量/g·(m²·d)⁻¹
苯	5.6×10⁻⁴	水	5.4×10⁻⁴
四氯化碳	0.9×10⁻⁴	20%盐酸	2.0×10⁻⁴
乙醇	2.0×10⁻⁴	50%氢氧化钠	5.0×10⁻⁴
液压油	2.5×10⁻⁴	98%硫酸	1.8×10⁻⁴

4）医疗器材　可制造成各种医疗器具，如瓶、管、烧杯、量杯、漏斗、表面皿、蒸发皿、过滤器、注射针等。

5）建筑　可用于制造桥梁、隧道、钢结构屋架、高速公路和大型储槽等的支承滑块（通常直径为40～60 mm，5 mm厚）。

另外，以PTFE为原料，经辊涂制得的混凝土外墙，具有防污染、使用寿命长等特点。

6）其他　在汽车工业中，可用于制造汽车动力转向设备的密封环。以PTFE为主体，填充玻璃纤维、石墨，并埋入金属箔所组合制成的汽车车门铰链，已得到了成功的应用。

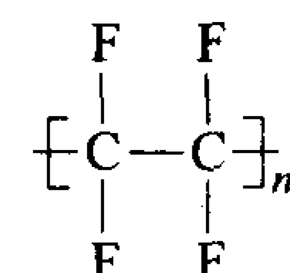
在军事工业中，PTFE可用于制造军用发动机内部零件、衬套、引信风帽和电气接插件等。

PTFE薄膜经双向拉伸后，再与其他织物复合，可制成耐腐蚀过滤袋，防水、透气、防风和保暖性良好的雨衣，以及运动服、登山服、潜水服和轻便的军用帐篷等。

近年来，以PTFE为原料，经涂覆成形制造不粘锅，在国内外均获得了广泛成功。

8.2 四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚共聚物

结构式



(1) 性能

四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）的物理力学性能、电性能、化学稳定性、不粘性、阻燃性和耐大气老化性等与PTFE基本相同。其突出特点是热塑性良好，可注射、挤出、吹塑成形。

PFA的熔点虽比PTFE低，但长期使用温度却与PTFE相同，而且高温下的机械强度优于PTFE。

PFA的介电常数和介电损耗角正切值均很小，并且温度

的影响很小。另外，PFA 在宽广的温度范围内还显示了相当高的体积电阻率。

与 PTFE 一样，PFA 的化学性能极为稳定，除了在熔融碱金属和高温氟气中会分解外，其他化学药品对它几乎没有影响。

PFA 阻燃性能优异，不加任何阻燃剂，也能达到 UL94 V-0级水平。它的极限氧指数高达 95%。表 2.4-196 列出了美国 Du Pont 公司 PFA 产品性能。

表 2.4-196 Du Pont 公司 PFA 产品的性能

项目	数值	项目	数值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.12~2.17	热导率/W·$(m\cdot ℃)^{-1}$	0.26
拉伸强度/MPa	27.6	介电常数	
伸长率/%	300	(60 Hz)	2.1
弯曲弹性模量/MPa	655	(10^6 Hz)	2.1
邵氏硬度 (D)	60	介电损耗角正切	
热变形温度/℃		(60 Hz)	2×10^{-4}
0.46 MPa	73.3	(10^6 Hz)	3×10^{-4}
1.82 MPa	47.8	体积电阻率/Ω·cm	$>10^{18}$
最高连续使用温度/℃	260	耐电弧性/s	>180
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	12		

(2) 产品标准

表 2.4-197 列出上海市有机氟材料研究所可熔性聚四氟乙烯企业标准的技术指标。

表 2.4-197 上海市有机氟材料研究所可熔性聚四氟乙烯企业标准的技术指标

项目	树脂 501	氟树脂 502
外观	半透明乳白色小圆柱形颗粒	半透明乳白色小圆柱形颗粒
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.16~2.17	2.12~2.17
熔点/℃	3.2~3.8	302~308
熔融指数/g·$(10\ min)^{-1}$	1~3	6~12
拉伸强度/MPa	≥26.5	≥19.6
伸长率/%	≥300	≥275
体积电阻率/Ω·cm	$\geq10^{17}$	$\geq10^{17}$
介电常数	≤3.0	≤3.0
介质损耗因数	$\leq10^{-3}$	$\leq10^{-3}$
耐折次数	$\geq3\times10^5$	$\geq5\times10^4$

(3) 成形加工

PFA 可模压、挤出、注射成形加工。

1) 模压成形　模具温度为 330~380℃，加热时间 20~30 min，成形压力 5.0~14.0 MPa。模压成形后必须保压，缓慢冷却熔体至 200~240℃出模，以使制品表面光滑。

2) 挤出成形　PFA 挤出成形所采用的挤出机，长径比为 20，压缩比为 3。采用短压缩段螺杆，机身有 3~4 个可独立控制温度的加热区，螺杆计量段约为全长的 1/4。用于 PFA 管材挤出的成形温度为350~3060℃；用于 PFA 电线被覆的成形温度为 390~400℃。

3) 注射成形　PFA 注射成形可用柱塞式或往复螺杆式注射机。在模具设计时应考虑到 PFA 熔体黏度高、临界剪切速率低和成形温度高的特点。表 2.4-198 为 PFA 注射成形工艺条件。

(4) 应用领域

PFA 的应用领域基本上与 PTFE 相同，能制造用 PTFE 难于加工的形状复杂的制品。

表 2.4-198 PFA 注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		模具温度/℃	200
(后部)	200	螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	180
(中部)	300	注射压力/MPa	40~50
(前部)	405	保持压力/MPa	80~90
喷嘴温度/℃	405	成形周期/s	120

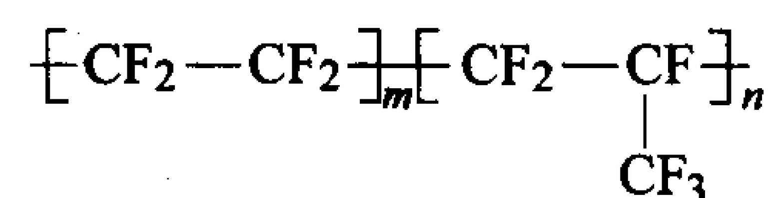
电子电器工业中，PFA 适宜制造导线绝缘层，高频及超高频绝缘子以及各种电器绝缘零部件和电线包覆等。

化学工业中，PFA 常用于制作管道、管件、阀门、泵等设备的耐腐蚀衬里以及储槽、塔器、热交换器的衬里。

机械、纺织、造纸、宇航等工业中，PFA 用于制造各种防腐、耐高温、耐油、阻燃等零配件。

8.3 四氟乙烯－六氟丙烯共聚物

结构式



$$\left[CF_2-CF_2\right]_m\left[CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}\right]_n$$

(1) 性能

四氟乙烯－六氟丙烯共聚物 (F－64, FED) 是 PTFE 的改性品种。由于在聚四氟乙烯分子链中引入了部分三氟甲基支链，使熔体黏度降低到可用一般热塑性塑料的成形方法加工，从而解决了 PTFE 成形困难的问题。由于 F－46 由碳氟两种元素以共价键形式结合而成，所以它的性能又与 PTFE 相近。

F－46 的力学性能、化学稳定性、耐大气老化性以及阻燃性等均与 PTFE 相仿，但耐热性则低于 PTFE，长期使用温度比 PTFE 约低 50~60℃。表 2.4-199 为美国 Du Pont 公司 F－46 的性能。

表 2.4-199 Du Pont 公司 F－46 性能

项目	数值	项目	数值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.12~2.17	线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	8.3~19.0
拉伸强度/MPa	20~29	热导率/W·$(m\cdot K)^{-1}$	0.20~0.25
伸长率/%	300	氧指数/%	>95
弯曲弹性模量/GPa	655	介电常数	
压缩强度/MPa	15.2	60 Hz	2.1
邵氏硬度 D	55~60	106 Hz	2.1
熔点/℃	260~282	介质损耗因素	
热变形温度/℃		60 Hz	1×10^{-4}
0.46 MPa	70	106 Hz	1×10^{-4}
1.82 MPa	51	体积电阻率/Ω·cm	10^{18}
最高连续使用温度/℃	204	耐电弧性/s	>180

F-46 的耐蠕变性在室温时比 PTFE 好，但在高温下不及 PTFE，温度越高，蠕变也越大。F－46 作为结构材料在高于 100℃，载荷大于 3.5 MPa 时即应加入填料予以增强。最有效的填料是短玻璃纤维，当其含量为 10%时，F－46 的瞬间压缩变形可降低 25%，耐蠕变性可提高 2 倍。

F-46 也和 PTFE 一样，表面光滑，它的静摩擦系数比动摩擦系数要小，摩擦系数随滑动速度增大而增加；随载荷增大而降低。

F-46 的耐磨性较差，但可加入填料来改善。表 2.4-200

是内径 18.75 mm、宽 25 mm 的 F－46 轴承，在载荷为 0.68 MPa、轴转速为 1 080 r/min 时的动摩擦系数和磨损量。

表 2.4-200 F－46 轴承的动摩擦系数和磨损量

项目	未填充	填充 10%短纤维	填充 10%石墨
动摩擦系数	0.67	0.47	0.39
磨损量/（10^3 次）cm^3	0.74	0.000 25	0.023

F-46 的起始热分解温度高于其熔点，在 380℃以上才会发生显著分解。在空气中室温下，F－46 性能开始下降的辐射剂量为 10^3～10^4Gy，在 1Gy/h 辐射环境下工作，伸长率降低一半的时间约为 3～5 年，如果按照通常使用的宇宙空间 0.1Gy/h 剂量率计算，F－46 可使用 30～50 年。

F－46 介电性能优异，介电常数很小，仅 2.1 左右，并且基本上不受温度和频率的影响。它的介电损耗角正切也很低，60 Hz 时仅为 10^{-4}，随着频率的增大，介电损耗角正切略有增大，当频率增至 10^6 Hz，介电损耗角正切增至 7×10^{-4}。在频率不变的情况下，介电损耗角正切在宽广的温度范围内基本保持不变。F－46 的介电强度随厚度的减小而增加。1 mm 厚时，介电强度为 30 kV/mm；0.1 mm 厚时，介电强度为 100 kV/mm；25 um 厚时，介电强度高达 150 kV/mm。F－46 的介电强度不随温度而变化。另外，F－46 的体积电阻率在 10^{18} Ω·cm 以上，是一种十分优异的电绝缘材料。

（2）成形加工

F－46 可挤出、注射、热压、传递模塑成形制造各种形状的制品，使用最多的成形工艺是挤出成形和注射成形。

1）挤出成形　F－46 在 265℃左右开始熔融，但挤出温度一般要大于 315℃。但熔体黏度比其他热塑性塑料高 10 倍以上。由于F－46 的熔体黏度大，为防止制品表面产生鲨鱼皮，挤出速度一般较低，通常只有其他热塑性塑料的 1/10 以下。由于挤出速度较低，塑化程度十分充分，一般不必使用过大的挤出机，直径 50 mm 的挤出机就可以成形加工各种尺寸的 F－46 制品。

另外，由于熔融状态的 F－46 对于大多数金属具有腐蚀性，因此凡接触 F－46 熔体的机件都必须镀铬，或采用不锈钢材料。

表 2.4-201 举了各种挤出制品的挤出成形工艺条件。

表 2.4-201 F－46 挤出成形工艺条件

项目	电线被覆层	10 mm 硬管	25 mm 软管
螺杆直径/mm	15～25	15～25	15～25
长径比	>15	>15	>15
压缩比	3	3	
口模温度/℃	370～375	315～343	370～375
挤出压力/MPa	0.7～7.0	3.5～17.5	0.7～7.0
进料温度/℃	室温	室温	室温
后处理温度/℃	10～22	10～22	10～22
拉伸比	10～150	3～30	

2）注射成形　F－46 注射成形压力一般在 35～140 MPa，模具温度为 205～235℃，料筒温度为 330～400℃，喷嘴温度为 400℃。在注射 F－46 棒材时，不同直径应选用相应直径的浇口（表 2.4-202）。注射机料筒内残留的 F－46 物料可用聚丙烯酸酯树脂来清洗。

表 2.4-202 F－46 棒材注射成形时的浇口直径

棒材直径/mm	浇口直径/mm	棒材直径/mm	浇口直径/mm
<3.2	1.6～3.2	>6.3	4.8～6.3
3.2～6.3	3.2～4.8		

（3）应用领域

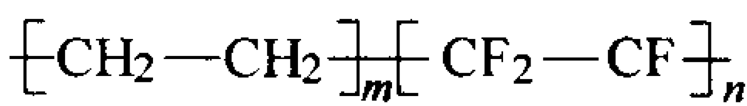
F－46 几乎适用于 PTFE 所能应用的各个领域。并能制造 PTFE 难于加工、形状复杂的制品。机械工业中用于制作仪表零部件等，电子电器工业用于制作电线电缆包覆层、各种电器元件、接插件、电子计算机导线绝缘层及零部件、线圈骨架等。

用 F－46 制造的电缆包覆层用于制作耐腐蚀管道、阀门、容器，以及烧杯、烧瓶、盘子等器皿。原子能工业用于制作防腐材料。医疗上用于制作修补心脏瓣膜和细小气管。

F－46 浓缩分散液可用作耐腐蚀涂层以及通过浸渍玻璃布、石棉布、石棉绳等来制造各种耐腐蚀制品。

8.4 乙烯－四氟乙烯共聚物

结构式



（1）性能

乙烯－四氟乙烯共聚物（E/TFE）是一种半结晶性、半透明树脂，结晶度约 50～60%，具有优异的综合性能，又可用普通热塑性塑料的成形方法加工。表 2.4-203 为日本旭硝子公司生产的 E/TFE 性能。

表 2.4-203 日本旭硝子公司的 E/TFE 性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm^{-3}	1.73～1.75	最高连续使用温度/℃	180
吸水性/%	<0.01	介电常数（60 Hz～109 Hz）	2.4～2.6
拉伸强度/MPa	41～47	介质损耗因素	
伸长率/%	420～440	60 Hz	6×10^{-4}
拉伸弹性模量/GPa	500～800	10^3 Hz	8×10^{-4}
硬度（R）	50	10^6 Hz	5×10^{-3}
摩擦系数	0.2	10^9 Hz	1×10^{-2}
软化温度/℃	255～270	体积电阻率/Ω·cm	10^{17}
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	9.4	耐电弧性/s	120

作为氟塑料中最轻品种的 E/TFE，相对密度 1.73 左右。它的拉伸强度、抗冲强度和耐蠕变性均优于 PTFE，耐低温抗冲强度是现有氟塑料中最好的。

E/TFE 的长期使用温度为 －60～180℃，短时可达 230℃。经玻璃纤维增强的品级长期使用温度可达 200℃。

E/TFE 是一种极好的绝缘材料，体积电阻率为 10^{17} Ω·cm，介电损耗角正切很低，介电常数随频率的变化不大。

只有强氧化性酸（如硝酸）、有机碱、磺酸等在高浓度、接近沸点下才对 E/TFE 有不同程度影响，因此它具有高度的化学稳定性。E/TFE 耐候性好，对水稳定，在沸水中浸渍 3 000 h，其抗拉强度和伸长率基本保持不变。

由于共聚物中含有次甲基链节，可在辐射下产生部分分子间的交联，因此 E/TFE 在高能射线辐射下十分稳定，机械强度和耐热性反而有所提高。

（2）成形加工

虽然可以用一般热塑性塑料的成形方法加工 E/TFE，但成形温度范围较窄，流动性较差，而且对成形模具有较强的黏着力，因而 E/TFE 成形时模具必须涂脱模剂。成形方法主要有模压、挤出、注射和涂覆等。

1）模压成形　E/TFE 模压成形温度为 280～360℃，预成形压力为 5～12 MPa，待物料在压机中呈现半塑化后，再升至 30～60 MPa，在 280℃保温，然后冷却至 150℃以下，再用水冷至室温，脱模后即为成品。模压成形时必须涂脱模

剂，脱模剂为甲基苯基硅氧烷10%～20%的甲苯溶液，涂布在模具上后，在300℃下干燥2～3 h，冷至室温即可。

2）挤出成形　E/TFE物料比容较大，必须造粒后才能用一般的挤出机成形加工。挤出机的料筒、螺杆和模板应采用耐腐蚀、耐热的巴士合金、硅铁镍合金或高强度耐腐蚀镍钢合金。螺杆长径比为20，压缩比为3。表2.4-204列出了E/TFE管材的挤出成形工艺条件。

表2.4-204　E/TFE管材挤出成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		口模温度/℃	300～320
后部	270	螺杆转速/r·min⁻¹	12
前部	300～320		

3）注射成形　E/TFE注射成形温度一般应在300℃以上。由于结晶速度快，成形收缩率较大，在成形过程中应注意避免制品出现裂纹。料筒、螺杆等与熔融物料接触的部位应使用耐腐蚀、耐热合金。模具可使用普通碳钢，但表面应镀铬。表2.4-205列出了E/TFE注射成形工艺条件。

表2.4-205　E/TFE注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		模具温度/℃	100
后部	295	螺杆转速/r·min⁻¹	180
中部	315	注射压力/MPa	40～45
前部	330	保持压力/MPa	90
喷嘴温度/℃	330	成形周期/s	120

4）涂覆　E/TFE粉末适于流动浸渍法、静电粉末涂饰法或旋转成形法等涂覆成形。粉末涂覆在金属、玻璃、石墨、陶瓷等材料上，可得到最厚为5 mm的涂覆层。烧结温度一般为290～310℃。涂覆时，E/TFE粉末与无水乙醇配制成4:6的悬浮液，再用胶体磨或球磨制成2～3 um的细粉粒。

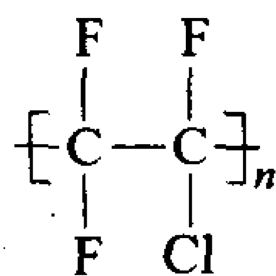
如把E/TFE乳液流延在铝箔上，达到一定厚度后将铝箔浸入稀盐酸中脱去铝箔，便可得到完整透明的E/TFE薄膜。

(3) 应用领域

电子电器工业用于制造耐热电线被覆层、电缆护套、通讯卫星零件、电池盒等。化学工业用作耐腐蚀设备、管道、容器、泵、阀等防腐涂层，用于制造垫圈、滤布、实验器皿等。原子能工业用于制造核反应堆用电气设备零部件等。汽车工业用于制造电气设备零件及燃料输送管等。此外，E/TFE还用于制造齿轮，药品包装材料以及各种板材、棒材、薄膜和纤维等。

8.5　聚三氟氯乙烯

结构式



(1) 性能

聚三氟氯乙烯（PCTFE）是一种结晶性聚合物，结晶度随热处理条件而异，最高可达85%～90%。其特点是制品透明度高，耐磨性和尺寸稳定性良好，成形加工性能优良，与金属的粘接性好。表2.4-206列出了PCTFE的性能。

与PTFE相比，PCTFE的机械强度和模量较高。特别是抗压强度和耐冷流性明显优于PTFE。

PCTFE的力学性能随结晶度而有所变化。结晶度高的PCTFE树脂透明度较差，但机械强度、硬度和弹性模量较高，伸长率较低，抗液体和气体的渗透能力极强；结晶度低PCTFE树脂透明性好，伸长率和抗冲强度较高。

PCTFE的耐热性低于PTFE，长期连续使用温度为200℃。如果温度升至300℃以上，将会发生分解。

PCTFE低温性能十分突出，可在－200℃下长期使用。在液氧（－183℃）和液氮（－196℃）中浸渍，仍能保持一定的柔软性和抗冲强度。

表2.4-206　聚三氟氯乙烯的性能

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm⁻³	2.07～2.18	长期使用温度/℃	－200～200
吸水率/%	＜0.01	热变形温度/℃	
拉伸强度/MPa	35	1.82 MPa	75
伸长率/%	80～250	0.45 MPa	125
拉伸弹性模量/MPa	1 500	线胀系数/10⁻⁵K⁻¹	10.0
弯曲弹性模量/MPa	1 700	氧指数/%	95
冲击强度(缺口)/J·m⁻¹	180	体积电阻率/Ω·cm	＞10^{17}
玻璃化转变温度/℃	58	介电常数	2.2～2.5
熔点/℃	215	介质损耗因数	0.002～0.017
失强温度/℃	270	耐电弧性/s	＞360

与PTFE不同，PCTFE为极性高分子，因此介电常数和介电损耗角正切较大。

PCTFE的化学稳定性比PTFE稍差，但仍优于其它工程塑料。它被熔融的碱金属，新生原子氟，高温氯磺酸，高温高压下的氨或氯气中被腐蚀，但对强酸、强碱、强氧化剂、混合酸等都表现出很强的抵抗性。PCTFE在常温下几乎对所有的有机溶剂均稳定，但高温下，在四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、环己烷、环己酮等有机溶剂中溶解或溶胀。

PCTFE的吸水率极低，3.175 mm厚的样品在水中24 h后的吸水率几乎为零，能保持良好的尺寸稳定性和电绝缘性。

在所有的塑料中，PCTFE水－气渗透性最低，不渗透任何气体，是一种良好的屏障聚合物。

PCTFE阻燃性优异，具自熄性，氧指数高达95%，和PTFE具有同等水平。

另外，PCTFE还具有优良的耐辐射、耐大气老化性能，与金属的粘接性好，也能自身熔接或焊接。

(2) 技术标准

表2.4-207为PCTFE树脂的化工行业标准（HG 2167－91）的技术指标。

表2.4-207　聚三氟氯乙烯树脂技术指标
（摘自HG 2167－1991）

项目	优等品	一等品	合格品
外观	白色均匀粉末，无明显机械杂质		
薄板表面颜色	浅黄色，不得含有机械杂质		
筛余物（筛子孔径500 μm），%	≤1.0		
表观密度/g·cm⁻³	≥0.5		
含水量/%	≤0.02	≤0.05	≤0.05
热稳定性/%	≤0.12	≤0.12	≤0.2
失强温度/℃	265～320	240～320	240～320
拉伸屈服强度/MPa	≥37.0	≥35.0	≥29.0
断裂伸长率/%	≥75	≥55	≥35
介质损耗因数(10^6 Hz)	≤0.01	≤0.01	≤0.01
介电常数	2.3～2.8	2.3～2.8	2.3～2.8
体积电阻率/Ω·cm	≥1×10^{14}	≥1×10^{14}	≥1×10^{14}
介电强度/kV·mm⁻¹	≥15	≥15	≥15

(3) 成形加工

1) 成形特性 PCTFE的熔融温度受结晶度的影响，结晶度愈高熔融温度愈高，熔融温度大致在212~217℃之间。它的熔体黏度与分子量的3.5次方成正比。在低剪切力下，熔体呈牛顿流体，在高剪切力下，高分子量PCTFE熔体显示非牛顿流体。

PCTFE可用一般热塑性塑料的方法成形加工，但由于熔体黏度很高，必须在很高的温度和压力下才能成形。另外，其成形温度与初始分解温度十分接近，因此成形的温度范围较为狭窄。PCTFE可模压、挤出、注射和涂覆成形加工。

2) 模压成形 先将一定量的原料填充到模具中，加热到比失强温度低0~10℃的温度，压机以50 mm/min的速度推进，压力为4~10 MPa；合模后，保压至PCTFE均匀烧结，立即冷却模具，同时将压力升至10~50 MPa，保压至冷却结束。烧结时间约为3.0~3.5 min/mm厚。制品的成形收缩率随压力和温度而异，约为0.5%~2.9%。颗粒料的加热时间比粉末料稍长，压力也应略微增大。

3) 挤出成形 PCTFE的挤出成形可采用普通的挤出机，但螺杆、料筒要用不锈钢或镀铬的耐热钢。螺杆长径比应在20以上，以浅螺纹计量螺杆为宜，压缩比为2~3。虽然PCTFE的熔体黏度很高，即使无过滤网也能产生较高的背压，但通常仍用一块40~100目的过滤网和一块孔径为2.5 mm的过滤板。表2.4-208列出了PCTFE的挤出成形工艺条件。

表2.4-208 聚三氟氯乙烯挤出成形工艺条件
（摘自HG2167－1991）

项目	管材	薄膜
料筒温度/℃		
后部	250	250
前部	290	290
机头温度/℃		
后部	310	320
前部	320	340~350
螺杆转速/r·min^{-1}	15~20	15~20

挤出棒材时，口模尺寸应比制品大10%~15%。挤出细管，模具内径应为制品外径的3倍；如为粗管，要采用定径套，从芯轴中通入压缩空气，使其膨胀并紧贴在定径套的内壁上，定径套的内径比模具内径大1~2 mm。挤出制品出模后一般应立即用水骤冷，以提高其透明度、韧性及伸长率，但厚壁制品，骤冷容易产生气泡，可适当放慢冷却速度。

挤出成形PCTFE薄膜时，挤出机应使用片材机头。加入增塑剂，成形温度可降低30~40℃。

4) 注射成形 PCTFE注射成形时，料筒温度控制在260℃左右，喷嘴温度为280~290℃，注射压力为150~250 MPa。模腔每次注射量应为注射机容量的40%~70%。如低于40%，物料在料筒内滞留时间过长，易老化；如高于70%，物料受热均匀，导致制品性能劣化。模具温度一般控制在130℃左右，如温度过高，虽然外观好，但成形周期延长。但是，对于一些形状复杂的制品，可以将模具温度提高至150℃。为消除制品的内应力，制品可在120℃下后处理数小时。制品的成形收缩率一般在1.0%~1.5%左右。

5) 涂覆成形 先将PCTFE细粉悬浮在醇、酮、二甲苯等有机溶剂中配制成悬浮液，然后喷涂或浸渍涂覆在钢、不锈钢、铝、镍、银、镉、锡等金属表面上，再烧结形成涂层或衬里。

金属基材在250~400℃的加热炉中焙烧1 h，再经脱脂和喷砂处理。第一次喷涂得到0.05 mm厚的底层，以后反复喷涂厚度均不应大于0.2 mm。烧结温度为250~270℃，烧结时间1~3 h，但最后一次需延长至10~15 h。由于PCTFE是结晶性聚合物，涂层缺乏挠曲性，因此烧结后宜水淬火来降低其结晶度，得到透明、挠曲性优良的涂层。表2.4-209列举了涂层在水中骤冷和在炉内慢冷性能的比较。

表2.4-209 聚三氟氯乙烯涂层不同冷却方式性能的比较（摘自HG 2167－1991）

项目	水中骤冷	炉内冷却
拉伸强度/MPa	29.4	43.1
伸长率/%	129	<10
密度/g·cm^{-3}	2.112	2.163
结晶度/%	36	82
邵氏硬度	85	91

(4) 应用领域

PCTFE在机械、电子电器、化学工业等领域均有着广泛的应用。

1) 机械 可用作机械设备的结构材料；可用于制造透明配管及水准仪；可用于尺寸精度高的机械零部件，如阀门座、自锁螺旋、自润滑齿轮及轴承、“O”形圈、滑轮和制动器等。

常用于低温下工作设备的零部件，如液氧和液氢装置的密封垫圈等。

能制得比PTFE形状更为复杂的制品。

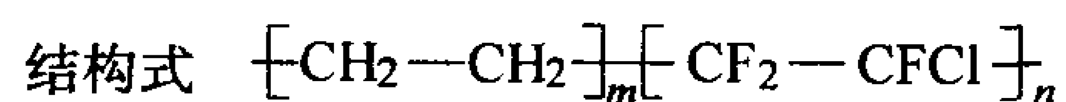
2) 电子电器 在电子电器领域，可用于各种电子电器设备的零部件，如底座、插座、线圈轴、接插件、断路器、开关、电阻套筒和印刷电路板等。PCTFE还广泛用于制作电线被覆材料及电缆护套等。

3) 化工 主要用于耐腐蚀垫料、导管、衬里阀、耐腐蚀泵及涂层等。

4) 其他 在医疗器械领域，PCTFE可制造注射器、滤血器以及紫外线杀菌的医疗器材等。

另外，PCTFE薄膜可用作精密零件的包装材料、标示板的保护薄膜。不仅透明，而且防水性优异。

8.6 乙烯－三氟氯乙烯共聚物

结构式 

(1) 性能

乙烯－三氟氯乙烯共聚物（E/CTFE）的性能特点是机械强度高，熔融成形加工性优良。其机械强度、耐磨性和耐蠕变性优于PTFE、FEP及PFA；耐低温性优良，低温抗冲强度高，长期使用温度为－80~170℃；有突出的耐辐照性和阻燃性；耐油性和耐候性优良；耐化学腐蚀性优于E/TFE和聚偏氟乙烯，在室温下不被一般酸、碱、氧化剂和还原剂所侵蚀，120℃以下在所有通用有机溶剂中不溶解，但在高温下能被氯代烃溶剂侵蚀。

表2.4-210列举了美国Allied Chemical公司E/CTFE的性能。

(2) 成形加工

在氟塑料中，E/CTFE的成形加工性能较好。其熔体流动性与挤出级高密度聚乙烯相似，除了成形温度较高外（熔点240℃），其他成形工艺基本相仿，即可用一般热塑性塑料的成形方法加工。常用的成形方法有注塑、挤出、模压和涂覆等。

表2.4-211、表2.4-212分别列出了E/CTFE的注射成形和管材挤出成形的工艺条件。

表 2.4-210 Allied Chemical 公司 E/CTFE 性能

项目	数值	项目	数值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.65	1.82 MPa	60
成形收缩率/%	2.0~2.5	最高使用温度（连续）/℃	149~171
拉伸强度/MPa		耐辐照性	
23℃	49	5×10^5 Gy 辐照后的拉伸强度/MPa	31.5
200℃	1.8	1×10^6 Gy 辐照后的拉伸强度/MPa	29.5
伸长率/%		5×10^5 Gy 辐照后的伸长率/%	100
23℃	200	1×10^6 Gy 辐照后的伸长率/%	65
200℃	24	体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	10^{17}
弯曲弹性模量,MPa	1 650	介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	20
熔点/℃	240	介电常数（10^6 Hz）	2.5
热变形温度/℃		介质损耗因数（10^6 Hz）	9×10^{-3}
0.45 MPa	115		

表 2.4-211 E/CTFE 注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		模具温度/℃	100
后部	240~250	注射压力/MPa	30~45
中部	260~270	螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	180
前部	280~290	成形周期/s	120
喷嘴温度/℃	280~290		

表 2.4-212 E/CTFE 管材挤出成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
料筒温度/℃		机头温度/℃	270~300
后部	230~240	螺杆转速/$r\cdot min^{-1}$	12
前部	250~260		

E/CTFE 的模压成形工艺条件：温度 225℃，压力 7~14 MPa，以 E/CTFE 粉末为原料，通过流动浸涂、静电粉末涂饰或旋转成形可涂覆加工。

(3) 应用领域

E/CTFE 主要用于电子电器、化工和机械等领域。

在电子电器领域，E/CTFE 用于电线绝缘层，电缆护套。核反应堆用电器设备零部件，微型电位器反正螺纹滑块，电池盒，电器用的可收缩管等。

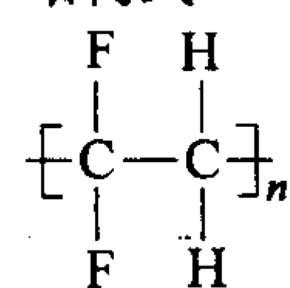
在化工领域，E/CTFE 用于管道、管件、阀门、泵、储帽的防腐衬里、垫片、滤布，化学药品包装容器等。

在机械领域，E/CTFE 用于齿轮、轴承、薄壁结构件、低温下使用的机械零件及密封材料等。

另外，E/CTFE 还用于制造各种板材、棒材、薄膜、不燃性纤维用品以及心脏起搏器用绝缘材料等。

8.7 聚偏氟乙烯

结构式



(1) 性能

聚偏氟乙烯（PVDF）为白色粉末结晶聚合物，机械强度高，耐磨性优异。表 2.4-213 列举了美国 Pennwalt 公司 PVDF 性能。

1) 力学性能　PVDF 的结晶度约为 68%，最有代表性的晶型是Ⅱ型（α 型，平面锯齿型）和Ⅰ型（β 型，斜方晶型）。这两种晶型在常温下稳定，在 PVDF 制品中它们经常并存，制品的物理力学性能受两种晶型比例的影响。Ⅲ型（γ 型）是由高压结晶化和高压热处理得到，但很少存在。另外还有Ⅱp 型（极化Ⅱ型），是由Ⅱ型在高压电场下极化产生。

表 2.4-213 Pennwalt 公司聚偏氟乙烯性能

项目	数值	项目	数值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.75~1.78	最高使用温度（连续）/℃	149
吸水率/%	0.04~0.06	线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	7.9~14.2
拉伸强度/MPa	35.9~51.0	热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	0.101~0.126
拉伸弹性模量/GPa	1.34~1.51	维卡软化点/℃	154~164
弯曲弹性模量/GPa	5.93~7.45	氧指数/%	44
压缩弹性模量/GPa	5.52~6.90	介电常数　60 Hz	8.4
邵氏硬度 D	80	10^6 Hz	6.1
冲击强度（缺口）/$J\cdot m^{-1}$	160~549	介质损耗因素 60 Hz	4.9×10^{-2}
热变形温度/℃			
0.46 MPa	112~140	10^6 Hz	1.6×10^{-2}
1.82 MPa	80~90	体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	2×10^{14}

PVDF 的机械强度高于 PTFE，并抗压性能和耐蠕变性优良。PVDF 薄膜耐挠曲，挠曲寿命高达 75×10^3 次。

2) 热性能和耐辐射性　PVDF 的熔融温度为 165~185℃，玻璃化转变温度 -35℃，长期连续使用温度范围 -70~150℃，起始热分解温度 316℃以上。

PVDF 的耐辐射性能优于 PTFE，在波长为 200~400 nm 的紫外线照射一年后，性能基本不变；在辐射剂量为 10^7 Gy 以下的 γ 射线照射后力学性能反而有所提高，这是因为 γ 射线作用下，PVDF 分子间会产生一定程度的交联。

3) 电性能　PVDF 极性较大，介电常数很高。介质损耗因素也大，电性能受晶体结构和结晶度等影响，十分敏感。

PVDF 的体积电阻率为 $2\times10^{14}\ \Omega\cdot cm$，与 PTFE 和 PCTFE 相比，差距明显。它的介电强度也较低。3.2 mm 厚的 PVDF 薄膜，介电强度仅有 5.05 kV/mm。但 PVDF 与 PTFE 一样，吸水性极低，因此在高湿度及浸渍水的环境下，电性能没有明显下降。

4) 耐化学药品性　PVDF 的耐化学药品性不及 PTFE 和 PCTFE。它对无机酸、碱抵抗性优良，但对有机酸和有机溶剂的抵抗性则较差，在室温至 100℃，能溶解或溶胀 PVDF 的有二甲基亚砜、丙酮、丁酮、戊二酮、环已酮、醋酸、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯、碳酸二乙酯、二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、环氧乙烷、四氢呋喃、二氧杂环己烷等。表 2.4-214 列出了 PVDF 的耐化学药品性。

(2) 技术标准

表 2.4-215 为聚偏氟乙烯企业标准的技术指标。

(3) 成形加工

1) 成形特性　PVDF 的熔融温度受聚合温度及分子结构影响，一般来说，聚合温度越低，熔融温度越高；连接结构中头-头或尾-尾结构越多，熔融温度越低。其熔融温度范围一般在165~185℃之间。由于 PVDF 的熔融温度与分解温

表 2.4-214 聚偏氟乙烯的耐化学药品性

化学药品名称	质量变化/%	拉伸屈服强度/MPa	拉伸断裂强度/MPa	伸长率/%
95%硫酸	0	50.0	40.6	280
发烟硝酸	0	48.5	41.1	415
醋酸	6.4	41.0	40.5	338
35%盐酸	0	53.5	38.9	165
85%磷酸	0	51.0	34.5	258
甲酸	1.7	48.0	36.0	248
50%氢氧化钠	0	51.5	38.9	219
氨水	0	51.0	47.5	429
三乙胺	2.9	46.0	46.9	425
苯胺	4.4	41.5	37.5	219
吡啶	5.8	33.5	50.1	400
正庚烷	0.1	49.0	38.9	350
苯	3.5	45.0	53.8	414
甲苯	2.6	42.0	39.8	344
四氯化碳	1.9	48.0	44.1	400
二氯苯	2.0	47.0	34.5	260
乙醇	1.0	46.0	35.8	310
苯酚	1.8	45.0	51.5	395
醋酸乙酯	7.0	34.5	33.2	395
丁酮	7.0	29.5	39.4	347

表 2.4-215 聚偏氟乙烯企业标准的技术指标

项目	指标	项目	指标
色泽	白色至微黄色	拉伸强度/MPa	≥39.2
熔点/℃	160~180	溶解度	含固量15%，在二甲基乙酰胺中全溶
含水量/%	≤0.08		

度相差130℃以上，故热稳定性较好。通常在220~270℃的熔体黏度能满足注射、挤出成形的要求。其熔体呈非牛顿流体，而且其流动特性受到熔融态时间长短的影响，时间越长熔体黏度越大，这给PVDF的成形加工提出了更高要求。

PVDF可采用模压、注射、挤出、涂覆等方法成形。

2）模压成形　先把预热的PVDF粉末填充入165℃的模具中，在190~205℃和14 MPa下压缩成形，保压时间约为5 min，然后将模具冷却至90℃左右，即可取出成品。模压成形的模具应选用镀铬硬钢或高镍不锈钢。

3）注射成形　注射成形时的料筒温度应控制在230~280℃的范围内，模具温度80~140℃，对于形状复杂及厚度小于5 mm的薄壁制品，模具温度还可适当提高。注射压力为100~150 MPa，成形周期40~60 s。PVDF制品的成形收缩率极低，通常仅为0.03%。

4）挤出成形　可采用普通挤出机，选用长径比为16~20，压缩比为2的等螺距螺杆。螺杆和料筒应采用特殊耐热耐蚀合金，模具可用不锈钢镀铬材料。挤出时料筒温度控制在220~260℃，口模温度230~275℃。可挤出板、棒、管、薄膜等产品。制品为薄壁制品可用水冷却，6 mm以上的厚壁制品，应置于烘箱中缓慢冷却。

5）流涎浇铸成形　流涎浇铸成形主要用于制造薄膜。以二甲基乙酰胺、PVDF配制成固体含量为20%的溶液，流延在铝箔上，经204~316℃热熔后，用水急冷可制得0.051~0.076 mm厚的强韧性薄膜。用固体含量为45%的分散液流延浇铸，可制得0.10~0.15 mm厚的强韧性薄膜。另外，这种分散液还可喷涂成形。

（4）应用领域

1）电子电器　广泛用于制作性能优异的压电、热电敏感元件，如头戴式受话器、高音扬声器。PVDF压电材料被用于超声波探触器、听诊用传感器、胎儿心声记录器及血压测定传感器等。用PVDF已用于热光导摄像管、红外线探测传感器、火灾报警器和不接触温度计。

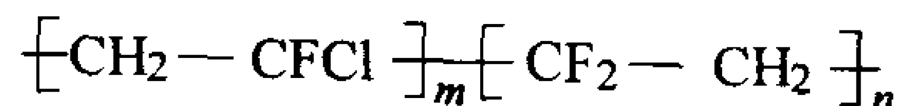
由于PVDF还可用于电线电缆包覆层、接线板、热收缩管以及印制电路板等。

2）化工　常用于化工管道、泵、阀门、储槽等的防腐衬里，化工设备的密封垫圈，耐腐蚀齿轮、轴承以及水性涂料等。

3）其他领域　在军事工业领域，PVDF可用于制造压电引信，火箭和飞机的连接电线，推进剂燃料密封材料等。在建筑领域，PVDF可用作室内外建筑的装饰和防护用涂层或薄膜。在半导体领域，近年来，国外PVDF纯水配管的需要量正在逐年增大。

8.8 三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物

结构式



$$\left[CH_2-CFCl\right]_m\left[CF_2-CH_2\right]_n$$

（1）性能

F23-19为PCTFE的重要改性品种。与PCTFE相比，其物理力学性能和化学性能相似，某些性能得到了改善。例如，PCTFE在120℃迅速重结晶，影响其强韧性和透明度，而F23-19在170℃下也不会重结晶，仍能保持良好的力学性能和透明度；又如，F23-19的熔融温度较PCTFE低，熔体流动性较好，成形加工较容易，制品透明，韧性好。表2.4-216列出了F23-19的主要性能。

表 2.4-216 F23-19的主要性能

项目	数值	项目	数值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.02	伸长率/%	≥120
吸水率/%	≤0.02	失重温度/℃	240~300
拉伸强度/MPa	28	热分解温度/℃	310

F23-14为非晶共聚物，分子量较低，透明性好，吸水率极低，耐低温性优异，在-190℃仍能保持一定的韧性。F23-14耐腐蚀性优良，对强氧化性酸，如浓硫酸、发烟硝酸，以及液氧等抵抗性很强，还能耐燃料油，但在酮、酯、苯、氯代烷烃等有机溶剂中溶解或溶胀。F23-14电绝缘性优良。表2.4-217列出了F23-14的主要性能。

（2）规格

表2.4-218、表2.4-219分别列出了上海曙光化工厂F23-19和F23-14的企业标准的技术指标。

表 2.4-217 F23-14的主要性能

项目	数值	项目	数值
拉伸强度/MPa	29.4	介电常数	2.5
伸长率/%	100~300	体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	2×10^{16}
长期使用温度/℃	-190~110	介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	30~40

表 2.4-218 上海曙光化工厂F23-19企业标准的技术指标

项目	优级品	模压料，民用一级品	模压料，民用二级品
外观	白色粉末，无可见杂质	白色粉末，无可见杂质	白色粉末，无可见杂质
失强温度/℃	≥300	≥280	≥250
热失重/%	≤0.2	≤0.2	≤0.2

续表 2.4-218

项目	优级品	模压料，民用一级品	模压料，民用二级品
拉伸强度/MPa	≥27.4	≥27.4	≥24.5
伸长率/%	≥120	≥120	≥90
含水量/%	≤0.02	≤0.02	≤0.02

表 2.4-219　上海曙光化工厂 F23－14 企业标准的技术指标

项目	指标
外观	白色粉末，无机械杂质
溶解	度含固量 15%～20%，于 25%丙酮、35%甲苯、25%醋酸丁酯中全溶
黏度	按需要定

(3) 成形加工

由于 F23－14 分子量较低，主要用作涂层。加工时先将 F23－14 溶于酮类或酯类有机溶剂中配成溶液，再用喷涂、刷涂、浸涂等工艺涂覆在金属、织物、橡胶、纸张等表面形成涂层。

(4) 应用领域

F23－19 主要用于耐腐蚀光学透明制品及其他耐腐蚀制品，电绝缘制品等，如耐腐蚀视镜，透红外线制品，低频电流导线的绝缘层，电缆护套等。另外，F23－19 可与 PCTFE 共混制作模压塑料。

F23－14 主要用作防腐性和保护性涂层，如涂覆于金属表面，可耐发烟硝酸、液硫酸等强腐蚀性物质；在生理盐水瓶橡皮塞表面涂一层 F23－14 后，可防止生理盐水被橡皮塞所污染；在档案文件表面喷涂 F23－14 后，可防止纸张吸潮发霉，并且阻燃。

8.9　聚氟乙烯

结构式



(1) 性能

聚氟乙烯（PVF）是结晶性聚合物，相对分子质量 6 万～18 万，是氟塑料中含氟量最低，密度最小的品种。熔融温度 198～200℃，初始分解温度 210℃，长期使用温度范围 －100～150℃。由于加工温度与分解温度接近，不宜用普通热塑性塑料成形方法加工，只能加工成薄膜或配制成涂料。表 2.4-220 列举了 PVF 薄膜的性能。

表 2.4-220　聚氟乙烯薄膜的性能

项目	数值	项目	数值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.39	熔点/℃	198～200
折射率	1.46	失强温度/℃	300
吸水率/%	0.5	耐热寿命（150℃炉中）/h	3 000
最大横向热收缩率（130～170℃）/%	4.0	线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	4.6
拉伸强度/MPa	48～124	体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	$4\times10^{13}\sim4\times10^{14}$
伸长率/%	115～250	介电常数（10^3 Hz）	8.5
拉伸弹性模量/GPa	1.8～2.0	介质损耗因数（10^3 Hz）	$1.4\times10^{-2}\sim1.6\times10^{-2}$
摩擦系数（对磨材料：金属）	0.16	介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	136～140

在氟塑料中，PVF 抗拉强度最高和气体渗透率最低，耐磨性好，薄膜弯曲折迭寿命长。

PVF 的分子结构具有极性，介电常数较高，介电损耗角正切也较大，体积电阻率为 10^{14} $\Omega\cdot cm$，与 PTFE 和 PCTFE 相比，具有较大的差距。

耐候性和耐辐射性优异是 PVF 的一个显著特点。由于不吸收阳光中的紫外线。PVF 薄膜室外暴晒 10 年，其透明度和可挠性几乎不变。在辐射时，PVF 分子产生一定程度的交联，所以它的力学性能在 10^7 Gy 以下的辐射剂量照射下反而有所提高。

PVF 耐化学药品性良好，不受大多数酸和碱的侵蚀，能耐 100℃的很多有机溶剂。二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、四甲基脲、六甲基磷酰三胺、乳酸丁内酯等在高温下能溶解 PVF。表 2.4-221 列出了 PVF 的耐化学药品性。

表 2.4-221　聚氟乙烯的耐化学药品性

名称	质量变化/%	拉伸屈服强度/MPa	拉伸断裂强度/MPa	伸长率/%
硝酸	4.3	33.7	34.8	318
35%盐酸	0	46.2	65.6	378
85%盐酸	0	46.4	70.2	396
甲酸	4.0	35.0	59.1	399
醋酸	5.9	30.2	50.1	346
50%碳酸钠	0	45.2	64.0	374
氨水	0.3	45.4	64.2	372
二乙胺	3.1	35.1	67.9	374
三乙胺	1.4	40.6	70.2	394
苯胺	12.9	25.5	59.9	377
吡啶	10.4	27.0	60.1	394
正庚烷	0.2	45.7	70.7	385
煤油	0.6	45.7	68.6	373
苯	6.1	28.7	61.8	391
甲苯	4.8	30.7	66.1	394
四氯化碳	3.7	38.9	63.1	355
二氯苯	6.3	31.7	67.3	378
乙醇	1.1	38.2	63.6	382
苯酚	9.9	26.6	58.2	372
丙酮	7.0	26.1	61.1	411
醋酸乙酯	7.2	25.5	57.0	380

(2) 技术标准

表 2.4-222 为浙江省化工研究所聚氟乙烯树脂和聚氟乙烯涂料企业标准的技术指标。

表 2.4-222　浙江省化工研究所聚氟乙烯企业标准的技术指标

项目	指标	项目	指标
聚氟乙烯树脂		密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.23～1.26
外观	白色粉末	细度/μm	30～60
特性黏度	0.8～1.2 作涂料用，2.0 以上作电解槽隔膜用	固体含量/%	24～50
聚氟乙烯涂料黏度/$mPa\cdot s$	150～200	遮盖力/$g\cdot m^{-2}$	140（浅灰）
		储存有效期/a	1

(3) 成形加工

PVF 主要用于制薄膜。可采用流涎或挤出制膜。用挤出加工有困难，因为在成形温度（225～250℃）下 PVF 会分

解。PVF的增塑也比较困难，但可加入5%~10%（质量）的增塑剂（如邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三甲酚酯等），加入助挤剂，可改善挤出性能。

PVF主要流延制膜，通常以二甲基甲酰胺，配制成浓度为8%左右的溶液，于125~130℃流延。可制得0.0127~0.1020 mm厚的透明薄膜。取向度低的PVF薄膜，可用一般的热辊筒热封；取向度高的薄膜，需用介电热封或冲击热封。热封温度204~218℃，压力0.14 MPa，停留时间1~2 s，冷却时间3~4 s。热封条件随薄膜厚度不同而稍有变化。

另外，PVF还可以溶液、分散液的形式涂覆成形，将其涂覆于金属、陶瓷、木材、水泥等表面，能形成保护膜。

（4）应用领域

在建筑领域，可制造天窗；用作建筑物外部和内部装饰材料及屋顶表面材料。

在化工领域，可制作储槽、塔器等的衬里，反应设备及管道的密封垫圈，化工设备的防腐涂层和输油管涂层等。

在电器领域，一般制造直流电容器；制作变压器和电动机的绝缘电线被覆层，海底电缆护套，抗盐雾的电气仪表零件涂层以及一般电气设备的绝缘材料等。

在食品工业领域，可用作食品机械表面涂层，罐头盒内涂层等；PVF薄膜可用作食品包装材料。

在农业领域，用作农用薄膜和喷雾器内涂层等。

另外，PVF薄膜还可用作轴承等机械零件的包装材料，药品包装材料。还可用作脱模剂。

8.10 改性氟塑料

氟塑料具有优异的耐热、耐化学药品和电气绝缘等性能。但它也存在一些性能上的不足，如强度、模量和硬度不高，耐磨性和蠕变性不理想以及某些品种加工性能较差等。对氟塑料进行改性的目的是为了改进其性能上的不足，降低成本，拓宽应用领域。

改性氟塑料的主要品种为填充PTFE和氟塑料合金。本章已介绍的乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等也属于氟塑料合金的范畴，这里主要介绍氟塑料与其他塑料组成的共混物。

由于PTFE自润滑性优异，表面摩擦系数极低，因而作为其他聚合物改性剂而共混聚合物的应用非常普遍，如PA-PTFE、POM-PTFE、PPO-PTFE、PPS-PTFE、PES/PTFE等。这些合金品种在本书前述各节中已予以介绍，这里主要介绍氟树脂/PPS、PCTFE/LCP、PVDF/PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）和PVF/PVAC（聚醋酸乙烯酯）等合金品种。

（1）填充聚四氟乙烯

在PTFE粉末料中加入不同的填料。制成填充PTFE，能有效地改善它的性能，如可显著提高它的耐磨性，减小蠕变性，提高在受热和载荷下的尺寸稳定性，降低线膨胀系数，提高导热性，增加硬度和抗压强度等，但加入填充剂后，PTFE的电绝缘性、抗冲强度、断裂伸长率、耐腐蚀性和不粘性等有所降低。

常用的填充剂有无机填充剂和金属填充剂两大类。

无机填充剂主要有石墨、玻璃纤维、二硫化钼、氮化硼、碳纤维、氟化锂、炭黑、滑石粉、玻璃粉、陶瓷粉、石棉粉、氧化镉、二氧化硅、二硒化钨、云母、石英砂、硅藻土、二氧化铁、氧化铝等。

金属填充剂主要有：青铜粉、铅粉、锑粉、钼粉、镍粉、锡粉和铁粉等。

1）主要品种

① 玻璃纤维填充聚四氟乙烯　一般采用直径10~13 μm、平均长度为80 μm的磨细玻璃纤维粉。玻璃纤维容易与PTFE混合，通常用量为10%~25%。与未改性PTFE相比，玻璃纤维填充PTFE的耐磨性得到了极大的提高，一般可提高1 000倍左右。另外，玻璃纤维填充PTFE还具有优良的力学性能和耐氧化性能，但耐碱性较差。玻璃纤维还可与石墨或二硫化钼混合使用。

② 石墨填充聚四氟乙烯　石墨可分为极性石墨、核石墨和亲油石墨三种，对于PTFE来说。以填充前两种较为有效。石墨填充PTFE有优良的耐化学药品性，耐压缩蠕变性，良好的热传导性和较高的抗抗冲强度。摩擦系数小，但耐磨耗性比玻璃纤维填充PTFE要差一些。由于制品外观呈黑色，因此应用受到一定的限制。石墨用量一般为15%~30%。

③ 二硫化钼填充聚四氟乙烯　二硫化钼一般与其他填料一起使用，二硫化钼的用量较少，例如，与玻璃纤维或青铜粉一起使用时，二硫化钼的含量约为5%左右。二硫化钼填充PTFE能增加PTFE的表面硬度，降低摩擦系数和磨损量，而且耐蠕变性和电绝缘性也很好。

④ 氮化硼填充聚四氟乙烯　氮化硼可分为AP型、GP型和中间型三种。填充PTFE主要使用GP型。氮化硼填充PTFE具有良好的耐磨损性、耐蠕变性和耐化学药品性。通常氮化硼的用量为10%~20%。

⑤ 碳纤维填充聚四氟乙烯　碳纤维具有优良的力学性能、耐热性和耐摩擦性能，线膨胀系数小，热导率高。碳纤维有高模量和低模量之分，填充聚四氟乙烯主要采用后者，其直径一般为7~12 μm，平均长度约50 μm。与玻璃纤维填充PTFE相比，碳纤维填充PTFE的抗压强度、耐蠕变性以及在水中的耐磨性均得到大幅度提高。

⑥ 青铜粉填充聚四氟乙烯　青铜粉单独填充PTFE时的用量为50%~70%。它也可以与石墨、玻璃纤维、滑石粉、石英粉、氧化镉或二硫化钼等混合使用。填充前，青铜粉需经表面氧化处理，以减少热分解和着火的危险。处理方法是把青铜粉置于空气中加热至300~400℃，处理时间为3~18 h。青铜粉填充PTFE具有优异的耐磨性和抗蠕变性。热导率高。但电绝缘性和耐化学药品性则明显下降。

2）成形加工　填充PTFE主要采用模压法成形。其成形工艺流程有预处理、混合、预成形、烧结、后处理五个步骤。

① 预处理　PTFE的预处理主要是选择适当的设备对其进行粉碎。例如，将PTFE粉末用水作为载体和冷却液，放入胶体磨中，借高速撞击力粉碎，然后在120~150℃干燥，除去水分；又如，将PTFE粉末用气流磨（气流压力大于0.7 MPa）借高速气流使粒子与粒子、粒子与磨壁碰撞而得到粉碎。

填料的预处理应视填料的品种而定。如青铜粉应加热氧化处理并经喷雾成小于30 μm的粉末；又如玻璃纤维先经300~400℃脱蜡，然后用甲基丙烯酸氯化铬络合物进行表面化学处理，再经洗涤、烘干、切碎或球磨等。

② 混合　PTFE与填料的混合有干混、湿混和乳液凝聚混合等三种方法。干混是将PTFE粉末与填料直接在混合器中混合；湿混是将PTFE粉末与填料在沸程为140~190℃的石脑油中混合后，再经真空抽滤除去石脑油；乳液凝聚混合是将填料预先分散在含有表面活性剂的水中，在搅拌下加入PTFE乳液分散体，然后加入足够量的丙酮。使混合物凝聚沉淀，用蒸馏水洗涤数次，过滤后在280~290℃加热除去残留的表面活性剂，捣碎过筛。

③ 预成形　填充PTFE的预成形压力为40~70 MPa，有时也可高达100 MPa。通常填料含量越高，要求预成形的压力也越高。预成形时，压机的加压方式有单面加压和双面同时加压两种。当压机单面加压时，制品高度不得超过30 mm，否则将会造成制品各部分密度分布不均匀。出现松散

层；高度超过 30 mm 的制品必须采用双面同时加压的方式，它可以使因粉末和粉末与粉末和模壁之间的摩擦力所引起的压力降控制在最低限度。预成形的保压时间也视制品的高度而异，制品越高，则保压时间愈长。

④ 烧结　填充 PTFE 制品可以不从模具内取出即进行烧结，而且得到的制品性能较好，但由于生产效率低，一般都不采用。通常是将预成形制品从模具中取出，在 370～380℃ 的空气烧结炉中进行烧结。如果条件许可，在惰性气体中烧结，可进一步提高制品的密度、硬度和耐蠕变性。

PTFE 的导热性差，烧结时，如果升温太快，烧结温度太低，保温时间不够，制品就熔结不完全，从而导致强度下降。表 2.4-223 列出了填充 PTFE 的烧结工艺条件。制品在烧结温度下的停留时间，应根据制品的高度、直径和径向厚度而定。通常每毫米厚度停留约 3 min 左右。

表 2.4-223　填充聚四氟乙烯烧结工艺条件

制品直径或厚度/mm	升温速度/℃·h⁻¹		保温时间/h		冷却速度/℃·h⁻¹
	室温～200℃	200～380℃	380℃	降至315℃时	
<10	快速升温	60～80	0.5	0.5	60～80
10～20	快速升温	60～80	1	0.5	60～80
20～40	快速升温	60～80	2	0.5	60～80
40～60	快速升温	60～80	3	1	60～80
60～80	快速升温	60～80	4	1	60～80

⑤ 后处理　填充 PTFE 的后处理主要包括冷却、整形和机械加工。

冷却是由无定形相转变为结晶相的过程。冷却速度的大小对制品性能具有明显影响。冷却方式有缓慢冷却、急骤冷却和在压力下冷却三种。缓慢冷却可得到高结晶度、高硬度和耐磨性优良的制品；急骤冷却可得到低结晶度、高韧性和低硬度的制品，但制品容易出现开裂；在压力下冷却可弥补急骤冷却造成的不足，所需压力通常为预成形压力的 1/3。

3）应用领域　填充 PTFE 主要应用于化学和机械工业领域。常用于制作轴承、轴瓦、活塞环、阀座、泵体、导向环、机床滑动导轨、衬垫等。氟化锂填充 PTFE 可用于制热释光材料。

（2）氟塑料合金

1）氟树脂/PPS 合金　由于氟树脂分子间凝聚力小，表面活性极低，和其他聚合物缺乏亲和性，因而以氟树脂为主的聚合物合金的制造十分困难。日本旭硝子公司采用特制的含氟相容剂，成功地制得了氟树脂/PPS 合金，进而以 40% 含量的玻璃纤维进行增强，得到了性能极为优异的复合材料 RFG－2140U。表 2.4-224 列出了它的主要性能，以及它与 40%玻璃纤维增强的 PPS 及 30%玻璃纤维增强的 PA46 的比较。由表可知，RFG－2140U 的拉伸强度、抗弯强度高于 PPS（RG－40JA）和 PA46。弯曲弹性模量和 RG－40JA 相当。

表 2.4-224　氟树脂/PPS 合金的主要性能

项目	RFG－2140U	RG－40JA	PA46
	氟树脂/PPS，40%玻璃纤维	PPS，40%玻璃纤维	PA46，30%玻璃纤维
密度/g·cm⁻³	1.74	1.64	1.40
拉伸强度/MPa	183.2	147.0	158.8
伸长率/%	2.2	1.4	4.8
弯曲强度/MPa	288.1	209.7	253.8
弯曲弹性模量/GPa	13.4	13.7	8.8
冲击韧度/kJ·m⁻²			
缺口	10.1	8.0	10.7
无缺口	63	41	69
落球试验（试样尺寸 100×100×3.0 mm，落球高度 1.5 m，球重 0.54 kg）	裂缝	断裂	断裂
成形收缩率，%	0.2	0.2	0.3
线胀系数/10⁻⁵K⁻¹	1.4	1.5	2.8
热变形温度（1.82 MPa）/℃	>260	>260	>260
阻燃性（UL94）	V－0	V－0	HB
熔融指数（温度 300℃，载荷 5 kg）/g·(10 min)⁻¹	10	17	
摩擦系数（对模材料 S45C 钢）	0.23	0.45	0.41
吸水率（23℃，24 h）/%	0.008	0.014	1.46

耐冲击性是 RF－2140U 最显著的特性之一。它的简支梁抗冲强度高出 RG－40JA20%以上，和 PA46 处于同等水平。在相同的试验条件下，当 RG－40JA 和 PA46 断裂时，RFG－2140U 仅产生裂纹。

RFG－2140U 还具有优异的摩擦磨损性能，它的摩擦系数和比磨损量与 PPS/PTFE 合金处于相同水平，而它的抗拉强度、抗弯强度和抗冲强度则明显高于 PPS/PTFE 合金。

另外，RFG－2140U 的吸水率极低，仅 0.008%，显示了由于氟的引入而使合金的耐药品性提高的效果。

RFG－2140U 的耐热性优于 PPS（RG－40JA）。

在 100℃以下，氟树脂/PPS 合金显示了相当高的抗弯强度值，抗弯强度明显高于 PPS。

与氟树脂相比，氟树脂/PPS 合金的成形性能有了明显的改善，虽然其熔休流动性与 PPS 相比稍低，但可以如 PPS 一样用注射成形等热塑性塑料的成形方法加工。表 2.4-225 示出了氟树脂/PPS 合金的注射成形工艺条件。

表 2.4-225　氟树脂/PPS 合金注射成形工艺条件

项目	数值	项目	数值
预干燥	130～150℃，2 h 以上	注射压力/MPa	50～130
模具温度/℃	130～150	螺杆转速/r·min⁻¹	40～100
料筒温度/℃	290～330	成形周期/s	7～120

另外，氟树脂/PPS 合金成形品的收缩率和尺寸精度也和 PPS 处于同等水平。

综上所述，RFG－2140U 是一种兼具氟树脂的耐热性、耐化学药品性、耐冲击性和 PPS 的强度、成形性、尺寸精度的新型材料，适用于要求具有各种良好组合性能的领域。例如，可用于制造要求具有高强度、耐冲击性和耐化学药品性的机械设备的壳体、罩盖；要求具有高的强度、刚性、耐热性和尺寸稳定性的齿轮及插头座等。

2）PCTFE/LCP 合金　以 PCTFE、Vectra 液晶聚合物和相容剂等为原料，在单螺杆或双螺杆挤出机中，经熔融共混挤出后，再经造粒，可制得 PCTFE/LCP 合金。

PCTFE 具有优异的耐化学药品性，制品透明度高，耐磨性、耐冷流性和尺寸稳定性优良，但其机械强度和刚性不

高。在 PCTFE 中加入 30%LCP，其机械强度和刚性可得到大幅度提高，而伸长率则降低很多（表 2.4-226）。这是因为合金中作为岛相存在的 LCP 呈高度纤维状取向的缘故。

表 2.4-226 PCTFE 及 PCTFE/LCP 合金的力学性能

项目	PCTFE	PCTFE/LCP
拉伸强度/MPa	27.0	70.3
伸长率/%	21.7	2.5
拉伸弹性模量/GPa	1.70	5.24
弯曲强度/MPa	52.4	83.4
弯曲弹性模量/GPa	2.75	3.83
冲击强度（缺口）/$J \cdot m^{-1}$	23.5	14.5

PCTFE 可用一般热塑性塑料的方法成形加工，但由于熔体黏度很高，必须在很高的温度和压力下才能成形，且成形温度与开始分解的温度十分接近，这给其成形加工带来了困难。而在 PCTFE 中加入 30%LCP 后，其熔体黏度明显下降，如在相同的成形温度下。其挤出扭矩仅为 PCTFE 纯树脂的 23%左右，而挤出压力仅为 PCTFE 纯树脂的 8.14%（表 2.4-227），十分明显地改善了 PCTFE 的成形加工性能。

表 2.4-227 PCTFE 及 PCTFE/LCP 合金的成形加工参数

项目	PCTFE	PCTFE/LCP
挤出扭矩/N·m	65	15
挤出压力/MPa	8.6	<0.7
温度/℃	300	300

由于 PCTFE/LCP 含金具有优良的力学性能，电性能较好，又有良好的成形加工性，所以它可经注射成形制造接线柱、开关、线圈骨架等电子电器零件；由于它具有优异的耐腐蚀性，较高的强度和刚性，所以又可用于制造衬里阀、耐腐蚀泵、轴承、齿轮及各种机械设备的密封材料等。

3）PVDF/PMMA 合金　PVDF 与丙烯酸酯类聚合物相容性较好，PVDF 与 PMMA 组成的合金可改善 PVDF 的加工性能（表 2.4-228）。另外，当使用 PVDF 与丙烯酸酯聚合物组成的合金作为涂料时，比单独的 PVDF 涂料对基材的粘接性强，涂覆后加工较容易，而且热处理时不易变色。

表 2.4-228 PVDF/PMMA 合金的加工条件

组成		注射成形工艺条件			
PVDF	PMMA	料筒后部温度/℃	料筒前部温度/℃	喷嘴温度/℃	注射时间/s
100	0	250	260	250	30
90	10	193	216	216	15
50	50	193	221	221	12
0	100	193	221	221	12

4）PVF/PVAC 合金　由于 PVF 的分解温度较低，使它难于用熔融成形的方法加工。在 PVF 中加入 PVAC，可增加其熔体流动性，从而可降低成形温度，用熔融成形方法加工。表 2.4-229 列出了 PVF/PVAC 合金的性能与组成的关系。从

表 2.4-229 PVF/PVAC 合金的性能与组成的关系

PVAC/PVF	熔体黏度/Pa·s	拉伸强度/MPa	伸长率/%
1/9	1.8×10^5	33.3	47
1/3	1.7×10^4	31.4	45
7/13	2.5×10^3	30.4	46
1/1	4.4×10^2	26.5	44

表中可知，PVF/PVAC 合金的熔体黏度随着 PVAC 含量的增加而降低，而合金的性能则变化不大。

9 有机硅树脂

9.1 性能

有机硅树脂是高度交联的网状结构的聚有机硅氧烷，兼有有机树脂与无机材料的特点，具有优良的耐热、耐候、电气绝缘、憎水及抗化学试剂等性能。

典型的缩合型硅树脂，多由 $MeSiX_3$、Me_2SiX_2、$MePhSiX_2$、$PhSiX_3$、Ph_2SiX_2 及 SiX_4（X 为 Cl、OMe、Oet）水解缩合及稠化而得，不同链节（单体）对硅树脂最终产品性能的影响示于表 2.4-230 种。

表 2.4-230 不同链节对硅树脂最终产品性能的影响

性能	SiO_2	$MeSiO_{1.5}$	$PhSiO_{1.5}$	Me_2SiO	MePhSiO	Ph_2SiO
硬度	提高	提高	提高	降低	降低	降低
脆性	提高	提高	显著提高	降低	降低	降低
模量	提高	提高	提高	降低	降低	降低
韧性	提高	提高	提高	降低	降低	降低
固化速度	快	快	稍快	较慢	较慢	慢
粘接性	提高	降低	稍稍降低	提高	提高	提高

硅树脂所含有机基团的数量即 R/Si 值（一个硅原子上平均连接的有机基团的数量）是控制硅树脂质量的主要指标之一，有机硅树脂的干燥性、漆膜硬度、柔软性、热失重及耐热开裂性等均与 R/Si 有关。一般而言，硅树脂的 R/Si 小于 2，并多在 1.0～1.7 之间。R/Si 值越小，硅树脂的干燥性就越好（能在较低温度下固化），热失重越小，漆膜坚硬，但柔软性降低，漆膜变脆；R/Si 值越大，硅树脂的固化就需要在 200～250℃下长时间烘烤，漆膜硬度差，但热弹性要比前者好得多。

此外，硅树脂的性能还与有机基 R 的种类密切相关：当有机基为甲基时，可赋予硅树脂热稳定性、脱模性、憎水性、耐电弧性；当有机基为苯基时，赋予硅树脂氧化稳定性，它在一定范围内可破坏高聚物的结晶性；当有机基为乙烯基时，可改善硅树脂的固化特性，并赋予偶联性；当有机基为四氯苯基时，可改善聚合物的润滑性；当有机基为苯基乙基时，可改善硅树脂与有机物的共混性；当有机基为氨丙基时，可改进聚合物的水溶性，同时赋予偶联性；当有机基为戊基时，可提高硅树脂的憎水性。

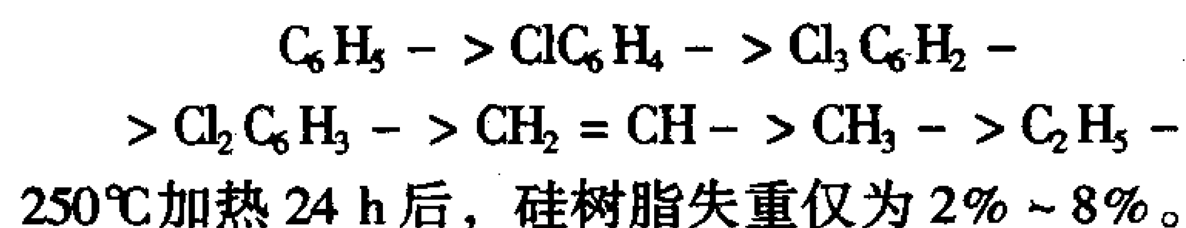
典型的硅树脂所带的有机基团主要为甲基及苯基，有机基团中甲基与苯基基团的比例对硅树脂性能也有较大的影响。有机基团中苯基含量［即 Ph/（Me + Ph)］越低，缩合反应越快。生成的漆膜越软；苯基含量越高，生成的漆膜越硬，热塑性也越大；苯基含量在 20%～60%之间。漆膜的抗弯曲性和耐热性最好。此外，引入苯基可以改进硅树脂与颜料的配伍性也可改进硅树脂与其他有机硅树脂的配伍性及硅树脂对各种基材的粘接性。

（1）性能

1）耐热性　硅树脂最突出的性能之一是优异的热氧化稳定性。这主要是由于硅树脂是以 Si－O－Si 为骨架，因此分解温度高，它可在 200～250℃下长期使用而不分解或变色，短时间可耐 300℃，若配合耐热填料能耐更高温度。如硅漆中混入铝粉或玻璃粉后，可耐 500～600℃，这时硅树脂分解出来的 SiO_2 与铝粉或玻璃粉烧结为一体，一部分则与金属基体结合成无机质的坚固连续涂层。

硅树脂的耐热性与硅原子上连接的有机基团的种类有

关。各种有机聚硅氧烷的耐热性，按下列顺序递降：



$$C_6H_5- > ClC_6H_4- > Cl_3C_6H_2- > Cl_2C_6H_3- > CH_2=CH- > CH_3- > C_2H_5-$$

250℃加热 24 h 后，硅树脂失重仅为 2%～8%。

硅树脂的热分解产物取决于硅树脂的原始组成，表 2.4-231 列出两种不同 R/Si 及 Ph 含量的硅树脂热裂解产物。

表 2.4-231 硅树脂的热裂解产物

热解产物	硅树脂 A
	R/Si = 1.7，Me/Ph = 1.5
气体	H_2，CO，CO_2，CH_4，C_2H_6，$H_2C=CH_2$，Me_2SiH_2
液体	C_6H_6，MePh，$(Me_2SiO)_4$，$(Me_2SiO)_3$ (Ph_2SiO)
固体	C，Ph－Ph，$(Me_2SiO)_3$，$(MeSiO)_2$ (Ph_2SiO)
热解产物	硅树脂 B
	R/Si = 1.2，Me/Ph = 1.0
气体	H_2，CO，CO_2，CH_4，C_2H_6，$H_2C=CH_2$，
液体	C_6H_6，MePh，$(Me_2SiO)_4$，
固体	C，Ph－Ph，$(Me_2SiO)_3$，

线圈浸渍用硅漆的性能，在 250℃，1 000 h 下变化不大，适用作 H 级（耐 108℃）电机电器的绝缘材料。表 2.4-232 列出线圈浸渍用硅漆的耐热老化电性能。

表 2.4-232 线圈浸渍用硅漆的耐热老化电性能

电性能		250℃下加热时间/h					
		1	72	168	336	504	1 005
介电强度 /kV·mm^{-1}	常态	8.94	8.45	8.39	7.85	8.16	7.25
	浸水 24 h 后	8.25	8.21	8.16	7.45	7.71	8.23
体积电阻率 /Ω·cm	常态	4.4×10^{16}	4.0×10^{16}	4.4×10^{16}	4.2×10^{16}	4.3×10^{16}	3.9×10^{16}
	浸水 24 h 后	4.0×10^{16}	4.0×10^{16}	4.3×10^{16}	4.0×10^{16}	4.0×10^{16}	4.8×10^{16}

2）电绝缘性　硅树脂另一突出的性能是其优异的电绝缘性能。在常态下硅树脂漆膜的电气性能与电气性能优良的有机树脂相近。但在高温及潮湿状态下，前者的电气性能则远优于后者。

由于硅树脂不含极性基团，故其介电常数及介电损耗角正切值在宽广的温度范围及频率范围内变化很小。硅树脂在室温下的介电损耗角正切值约为 2×10^{-3}。在 200℃以下仍维持恒定，只是接近 300℃时才缓慢地升高到约 3×10^{-3}。

有机硅漆的介电常数不仅比有机漆的小，而且随温度上升而下降。特别是当温度高于 100℃时更明显。由于电介质中的损耗是与介电常数成比例的，硅树脂的这一特性无疑将其用作高压绝缘时就具有特别重要的意义。

虽然硅树脂的电阻率也因温度升高而降低，即使在 200～300℃内，硅树脂的电阻率还是相当令人满意的。硅树脂漆层越薄，介电强度越大。这对于评价电机中有机硅漆的绝缘能力是特别重要的。硅树脂的电气绝缘性能在 20～300℃内的变化比有机树脂的小，而各项指标都要好得多。是一种较好的耐高温电绝缘材料。

此外，由于硅树脂的可碳化成分也较少，故其耐电弧及耐电晕性能也十分突出。

3）机械性能　由于有机硅分子间作用力小，有效交联密度低，因此硅树脂一般的机械强度（弯曲、抗张、冲击、耐擦伤性等）较弱。但作为涂料使用的硅树脂，对其力学性能的要求，着重在硬度、柔韧性和热塑性等方面。硅树脂薄膜的硬度和柔韧性可以通过改变树脂结构而在很大范围内调整以适应使用的要求。提高硅树脂的交联度（增加三或四官能链节含量），可以得到高硬度和低弹性的漆膜；即交联密度越大时，可以得到高硬度和低弹性的漆膜；反之，则能获得富于柔韧性的薄膜。在硅原子上引入占有较大空间位阻的取代基，可以提高漆膜的柔韧性及热弹性，这正是甲基苯基硅树脂的柔性及热塑性优于甲基硅树脂的原因。因而硅树脂无需使用特殊增塑剂，只需靠软、硬硅树脂的适当搭配即可满足对塑性的要求。

粘接性是衡量有机硅树脂机械性能的另一重要指标。硅树脂对金属的粘接性较好，对玻璃和陶瓷也容易粘接。

硅树脂对有机材料如塑料、橡胶等的粘接性，主要取决于后者的表面能及与硅树脂的相容性。表面能越低及相容性越差的材料越难粘接。通过对基材表面的处理，特别是在硅树脂中引入增黏成分，可在一定程度上提高硅树脂对难粘基材的粘接性。

4）耐候性　硅树脂具有突出的耐候性，是任何一种有机树脂所望尘莫及的。即使在紫外线强烈照射下，硅树脂也耐泛黄。因此，使用耐光颜料并以硅树脂为基料的漆，其色彩可保持多年不变。再如，以钛白粉为颜料的硅树脂漆膜，在大气中暴晒 2 年也不发生粉化现象。

在加速试验条件下，纯硅氧烷涂料经过 3 000 h 后，光泽度保持率仍高于 80%。

硅树脂如同硅油、硅橡胶一样具有优良的耐寒性，当然也与其组成及结构有关。一般说，在－50℃下使用问题不大，硅树脂兼具耐高、低温特性，并可经受－50～150℃的冷热反复冲击。

5）耐化学试剂性　完全固化的硅树脂漆膜，对化学药品具有一定的抵抗能力。由于硅树脂漆膜不含极性取代基，且成为立体网状结构。比之硅油及硅橡胶，具有更少的 Si－C 键（即更多的 Si－O 键），因而硅树脂的耐化学药品性能优于硅油及硅橡胶，但并不比其他有机树脂好。硅树脂漆膜在 25℃下，可耐 50% 的硫酸、硝酸乃至浓盐酸达 100 h 以上，对氯及稀碱液等有良好抵抗力，但强碱能断裂 Si－O－Si 键，使硅树脂漆膜遭到破坏，对一些氧化剂（如 O_2、O_3）及某些盐类等也比较稳定。但是，如前所述，由于硅树脂分子间作用力较弱，而且有效交联密度不如有机树脂，固化不十分完全，因而漆膜的耐溶剂性能，特别是抵抗芳烃溶剂的能力较差。芳香烃、酯和酮类以及卤代烃等溶剂，几分钟内就可导致漆膜完全破坏。硅树脂漆膜对于石油烃和低级醇具有良好的抵抗力，汽油可引起漆膜软化，但通常是可逆的软化。表 2.4-233 定性列出硅漆漆膜的耐化学试剂性能。

表 2.4-233 硅漆膜的耐化学试剂性能

化学试剂	抵抗能力	化学试剂	抵抗能力	化学试剂	抵抗能力
醋酸（5%）	良	氨水	差	双氧水(3%)	良
醋酸（浓）	差	氢氧化钠（10%）	良	丙酮	差
盐酸（36%）	尚可	氢氧化钠（50%）	良	氟里昂	尚可
硝酸（10%）	良	碳酸钠（2%）	良	汽油	差
硝酸（浓）		食盐水（26%）	良	氯甲烷	差
硫酸（30%）	良	硫酸铜水溶液（50%）	良	四氯化碳	差
硫酸（浓）		三氯化铁	良	乙醇	良
磷酸（浓）	良	氯化氢	良	甲苯	
柠檬酸（浓）	良	二氧化硫	良	矿油	良
硬脂酸	良	硫磺	良	水	良

6）憎水性 聚硅氧烷的结构（有机基朝外排列及不含极性基团）决定了硅树脂具有优良的憎水性。它对水的接触角与石蜡相近（>90°），而被广泛用作防水材料。但是，硅氧烷分子间作用力较弱，间隔也较大，因而对湿气的透过率大于有机树脂膜，这虽有不利的一面，但反过来赶出吸入的水分也比较容易，从而使电性能等容易恢复。而一般的有机树脂，浸水后电气特性大大降低，吸收的水分也难以除掉。电气特性恢复较慢。几种电绝缘漆的透湿率示于表2.4-234中。

表2.4-234 几种绝缘漆膜的透湿率

漆的种类	硅漆（布管用）	硅漆（线圈用）	硅氧烷－醇酸漆	油改性酚醛漆	黑色油性漆
透湿率/$g\cdot(cm\cdot h\cdot Pa)^{-1}$	0.06×10^{-8}	0.07×10^{-8}	0.04×10^{-8}	0.02×10^{-8}	0.008×10^{-8}

9.2 改性

尽管有机硅树脂具有许多优异性能，如优良的耐热性、耐候性、憎水性及电绝缘性等，但也存在一些问题，如一般均需高温（150～200℃）固化、固化时间长、大面积施工不方便、对底层的附着力差、耐有机溶剂性差、温度较高时漆膜的机械强度不好、价格较贵等。与价廉易得的通用有机树脂相比，涂料用有机树脂的某些优缺点正好与硅树脂相反。因此，常用有机硅树脂与其他有机树脂共同制备有机硅改性树脂以弥补两种树脂在性能上的某些不足，形成一种兼具两者优良性能的改性树脂，从而提高性能，这对有机硅及有机聚合物工业的发展都有重要意义。

改性的方法有物理共混法和化学反应改性两种。但是，硅树脂的分子结构及特性与有机树脂差异较大，两者相容性很差，因而仅靠简单的物理混合有时很难达到改性的目的，而在大多数情况下，硅树脂只有与有机树脂进行化学改性（化学反应），方能收到良好效果。化学改性主要是通过共缩合、共聚合及共加成反应（实用中多半通过共缩合反应改性），在有机硅的硅氧烷链的末端或侧基引入活性基团，与其他高分子结合生成嵌段、接枝或互穿网络共聚物，从而使有机硅获得新的应用。

改性硅树脂包括有机聚合物改性硅树脂、聚硅氧烷改性有机树脂及多官能度可水解硅烷改性有机树脂，因而改性硅树脂也可理解为改性用硅树脂。从产品组成看，聚硅氧烷含量有高达95%（质量分数）以上的，也有少至5%（质量分数）以下的，品种规格较多。

已知嵌段、链段及接枝共聚物的性质直接与其胶束及形态有关，在硅氧烷有机树脂共聚体系中，通常存在既分离又连接的两相（聚硅氧烷相与有机聚合物相），而改性硅树脂的许多特性正是基于这种微观多相胶态粒子结构。共聚物中微相分离的程度，又与改性硅树脂组分的搭配、链段摩尔质量及链段结晶度等有关。人们期望改性硅树脂能够保留硅树脂及有机树脂的原有优良性能，但实际上总是有代价的，即在取得较佳综合性能的同时，难免牺牲部分原有优良性能。因此，为使改性硅树脂尽可能多地保留硅树脂的优点。而在固化性、表面硬度、粘接性、耐溶剂性、配伍性、降低热塑性及生产成本等方面，又极大地优于硅树脂，必须在设计及合成改性硅树脂产品时综合考虑多种因素的作用，并采取相应的措施，以期收到较佳的改性效果。

本节主要介绍有机聚合物（醇酸树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺等）改性硅树脂，广义地讲，是聚硅氧烷或多官能可水解硅烷改性有机树脂的制法、性能及用途。

（1）有机硅改性醇酸树脂

醇酸树脂原料易得，价格低廉，性能好，用途广泛，特别在涂料工业中它是产量最大的合成树脂之一。但醇酸树脂耐水性差，耐候性也欠佳，户外使用一般不超过3年。应用硅树脂改性是克服上述缺点最有效的方法。有机硅改性醇酸树脂涂料既保留有醇酸树脂漆室温下固化和涂膜物理、力学性能好的优点，又具有有机硅树脂耐热、耐紫外线老化及耐水性好的特点，是一种综合性能优良的涂料。虽然成本有所提高，但其耐候性可长达10年左右，使用寿命是原醇酸树脂的4倍，降低了维修及劳务费用，具有良好的经济效益。

（2）有机硅改性聚酯树脂

由二元醇（或多元醇）和二元酸（或多元酸、酸酐）缩合得到的聚酯，根据原料酸饱和与否，产物可分为饱和聚酯（热塑性）与不饱和聚酯（热固性）两类。它们均可用于改性硅树脂，但主要使用饱和聚酯。有机硅改性聚酯树脂是一类热固性树脂，具有优良的耐热性、耐候性、抗腐蚀性、电绝缘性及抗弯曲性，同时它对基材的粘接性好、固化快，涂层具有优异的保光性、保色性、不粉化性以及坚韧耐磨等特点，使用寿命可长达7～10年。

有机硅与聚酯的共缩聚要有合适的配料比，即有机硅：聚酯=75:25，若有机硅成分过大，显示硅树脂的性能较多；若聚酯成分过多，产品的耐热性差，在固化时易流失，电气性能不均匀。

有机硅改性聚酯树脂主要用作金属板卷涂料，以制造预涂装的建筑用金属成形板材或铝质屋面板材等。适用作金属卷涂料用的聚酯改性硅树脂，其硅氧烷含量通常为15%～50%（质量），这类涂料具有易干性。在250℃下只需60 s即可完全固化，所得涂层具有良好力学性能，粘接牢固，柔韧耐磨，抗冲击性好。

有机硅改性聚酯树脂，除具有较高的耐热性（180～200℃）、良好的电绝缘性（体积电阻率常态下为$1\times10^{16}\ \Omega\cdot cm$）及防潮性外，还具有固化温度较低、干燥性好、浸渍时气泡少及涂膜存放过程中不返粘等优点，而被广泛用作H级电机、电器的线圈浸渍漆，还可用作电线绝缘涂料等。

此外，有机硅改性聚酯树脂还可用作金属板材的耐碱、耐磨、耐候、憎水涂料，金属、塑料等的装饰及保护涂料，铝板的耐溶剂、耐磨、耐腐涂料等。使用芳族聚酯改性硅树脂，还可得到耐420℃高温、热失重为5%且其脆化点为-51℃的耐高温用涂料。如果使用不饱和聚酯改性，得到的硅树脂还可用作耐候及空气干燥的涂料。

热固性有机硅改性聚酯树脂的生产成本稍高于醇酸改性硅树脂，但比氟树脂涂料便宜得多，而且还廉于纯硅树脂，故仍有较强的竞争力。

（3）有机硅改性丙烯酸树脂

聚丙烯酸酯的结构特征是主链由饱和的C-C键构成，侧链为带有极性的羧酸酯基。故赋予其良好的耐热氧化、耐候性、耐油耐溶剂及黏结性，但其硫化性、耐寒性、耐水、耐碱性及电气性能较差。有机硅改性丙烯酸树脂具有较好的固化性，既可加热固化，也可室温催化固化，此外还具有良好的粘接性、耐油耐溶剂性、耐候性及耐水性等。

丙烯酸改性硅树脂区别于丙烯酸改性硅橡胶，从所用原料及制备方法看，后者主要从活性线型硅氧烷与丙烯酸橡胶（为丙烯酸酯与氯乙基乙烯基醚或丙烯腈等的共聚物），特别是过氧化物交联型丙烯酸橡胶出发，通过物理改性（共混）法或化学改性法（如本体聚合、溶液聚合及乳液聚合等）制得；丙烯酸改性硅树脂主要采用化学改性法，而且主要是由含C—OH（主要为CH_2—OH）键的耐热丙烯酸树脂与含SiOH或SiOR的多官能硅烷或硅树脂中间体，通过缩合反应（脱水或脱醇）而得；由于丙烯酸树脂对硅树脂的相容性优于其他有机树脂，特别是在增溶剂存在下，两者能良好混

合。因而丙烯酸改性硅树脂也可通过物理混合法配制。

有机硅改性丙烯酸树脂涂料具有优良的耐候性、保光保色性，不易粉化，光泽好。大量用于金属板材的预涂装。

涂料是丙烯酸树脂的主要应用领域之一。经硅氧烷改性后的丙烯酸树脂，其耐候性远优于纯丙烯酸或聚氨酯系涂料。根据需要，可制高硬度（铅笔硬度为5H）涂层，也可制高韧性（伸长率达100%）涂层，还可制成单组分室温固化涂料，使用特别方便。丙烯酸改性硅树脂对砂浆板、混凝土板、玻璃、聚四氟乙烯塑料及铝材等具有良好的粘接性，固化后涂膜光泽、耐磨、耐候、耐水、耐溶剂，已广泛用作建筑、车辆、家用电器、家具及塑料制品的耐候涂料。

有机硅改性丙烯酸树脂有溶剂型和乳液型两类，硅丙乳胶涂料具有优良的耐候性、耐沾污性、耐化学药品性能，由有机硅改性丙烯酸树脂配制成溶剂型或水基型胶黏剂，固化后机械强度高，并具有耐油、耐溶剂、耐紫外线性能，已用作玻璃、陶瓷、金属、尼龙、维纶、聚酯、聚碳酸酯、聚(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)、反应注射塑料及氟塑料等的胶黏剂，而一般弹性胶黏剂很难满足上述综合要求。

此外，有机硅改性丙烯酸树脂，还可制成耐脏和耐候及高光泽的涂料、船底用长效防污涂料、无光泽电泳涂料及紫外线固化涂料等。

（4）有机硅改性环氧树脂

分子两端带有环氧基，主链含有仲醇侧基及醚键的环氧树脂，具有优异的粘接性，固化后机械强度高，化学稳定性好，热胀系数小及耐热性优良，被广泛用作胶黏剂、涂料、增强塑料、电绝缘材料、及泡沫塑料等。但其断裂强度较低，特别是用作涂料时，常因内应力过大而导致树脂开裂，使耐湿性及电性能变差乃至失效。此外，环氧树脂的耐磨性也欠佳。使用聚硅氧烷改性既可有效降低环氧树脂内应力，改善环氧树脂的断裂强度及表面性质（耐磨性），又能增加韧性、提高其耐热性。其室温剪切强度达22.5 MPa，并能在400℃下长期使用。

（5）有机硅改性酚醛树脂

酚醛树脂是第一个人工合成的聚合物，它可制成热固性及热塑性两类产品，并具有良好的耐热性、刚性、尺寸稳定性及介电性等，而且成本便宜，但脆性较大，特别是高温下容易开裂，应用受到较大限制。使用聚硅氧烷改性，不仅可改善其脆裂性及使用可靠性，而且还可制成耐热涂料、复合材料、半导体光刻胶等。

有机硅改性酚醛树脂可制成电子工业用模塑料、光刻胶、耐热涂料及复合材料等。例如，由陶瓷纤维、聚酰亚胺纤维、无机填料与酚醛改性硅树脂成形得到的汽车等用的刹车片，允许在过负荷条件下长时间使用，可靠性也大为提高。使用有机硅改性酚醛树脂配制的模塑料，可大大提高憎水性及柔韧性。由其传递模塑制得的试片，除具良好的力学性能外，浸入100℃水中500 h后增重仅1.1%。通过原料选择及控制工艺条件，制成软化点为80～90℃的酚醛改性硅树脂，适用作半导体封装料及光刻胶。

（6）硅氧烷改性聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺树脂系一类高性能的高分子合成材料，具有优良的机械强度和耐高温、电绝缘、阻燃、抗辐射、耐化学试剂及耐摩擦等性能。但是大多数聚酰亚胺为热固性树脂，加工性能差，在多数有机溶剂中不溶解，加之成本较高、弯曲性及缺口抗撕裂性也较差。故影响其应用及推广。聚硅氧烷具有优良的柔韧性，高弹性及恶劣环境下的耐久性。

聚酰亚胺改性硅树脂，兼具硅氧烷的柔韧性、耐久性和聚酰亚胺的刚性，具有独特的断裂韧性、粘接性、介电性、相容性及抗氧等离子体性等，可满足许多应用要求。

（7）硅氧烷改性其他有机树脂

1）硅氧烷改性聚烯烃（硅烷交联聚烯烃）有机硅改性聚烯烃可使其力学性能和电性能得到较大改善。如传统聚烯烃泡沫太硬，无法进入泡沫弹性体市场，而由硅烷交联的100%金属茂聚烯烃制得的泡沫比传统的橡胶泡沫具有更高的拉伸强度、更大的伸长率和柔韧性。

此外，硅树脂特别是它与有机树脂的共聚物，在提高聚烯烃等的熔体流动指数、阻燃性、柔韧性及抗冲强度等方面也有良好效果。

2）硅氧烷改性聚碳酸酯　聚碳酸酯（PC）热变形温度高及冲击强度好，但在低温或薄型制品时的冲击强度较差，使用硅氧烷改性可以获得良好的效果。

3）硅氧烷改性聚氯乙烯　聚氯乙烯（PVC）大量用作农用薄膜，随着增塑剂的析出薄膜很快变硬发脆。若引入硅烷或硅氧烷改性，则可有效改善PVC的压延性、脱模性、耐磨性，减少或防止增塑剂析出，延长使用寿命，还可防止水雾覆盖表面而降低透光率。

4）硅氧烷改性聚苯乙烯　聚苯乙烯（PS）价格低廉，但抗冲及阻燃性。使用橡胶改性后，可获得抗冲级聚苯乙烯（HIPS），并已大量用于家用产品中。倘若HIPS中再掺入少许硅氧烷或硅橡胶微粉，则还可提高阻燃性，并进一步改善抗冲强度及光泽性。

5）硅氧烷改性聚酰胺　聚酰胺（PA）具有强度高、熔点高、耐化学试剂及力学性能好等优点，但易吸水，尺寸稳定性差。使用硅氧烷改性，可有效克服其缺点，提高制品的润滑性能及低温抗冲击强度等。

6）硅氧烷改性聚苯醚　聚苯醚（PPO）具有良好的机械强度、电气及耐化学试剂性能，在高温能保持较高的硬度，但其熔融流动性欠佳，不易加工，而且制品易开裂，使用苯乙烯改性，虽可克服其缺点，但会导致耐热性下降。已证明，使用硅氧烷，特别是使用硅氧烷－有机聚合物共聚物改性，可获得良好的综合效果，包括提高其阻燃性及减少冒烟性。

7）硅氧烷改性聚苯硫醚　聚苯硫醚（PPS）具有良好的力学性能、电性能、耐化学性能、耐热性及熔融流动性，缺点是冲击强度较差，易脆裂。业已证明，引入硅氧烷对克服脆裂性有良好的效果。

8）硅氧烷改性聚甲醛或共聚甲醛　聚甲醛（POM）及共聚甲醛具有优良的机械强度、耐疲劳性、电气性能及润滑性，广泛用作机械及电气零部件，但其模塑收缩率较大。引入硅氧烷改性或与其他聚合物共同改性，除可进一步提高POM的润滑性、耐磨性、抗冲击性及耐水性外，还可拓展POM的用途。

编写：王　劲（四川大学）

第 5 章　热固性树脂

1　酚醛树脂

1.1　合成

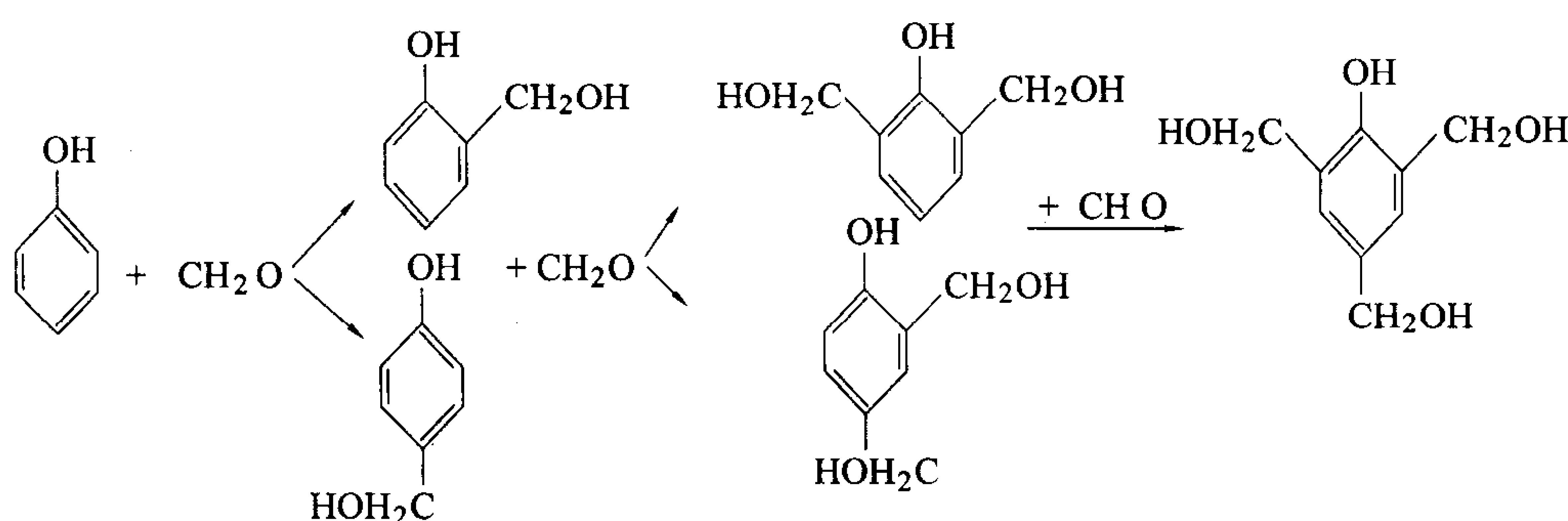
1.1.1　热固性酚醛树脂的合成

热固性酚醛树脂又称为甲阶（或 A 阶）酚醛树脂，可溶性酚醛树脂、碱法酚醛树脂或一步法酚醛树脂，缩写代号为 PF1。它通常是在碱性介质（一般 pH = 8 ~ 11）中，苯酚与甲醛的物质的量之比小于 1［一般为 1:（1.1 ~ 1.5)］的条件下缩聚而成。常用的催化剂有 NaOH、$Ba(OH)_2$、NH_4OH（氨水）、MgO 等。

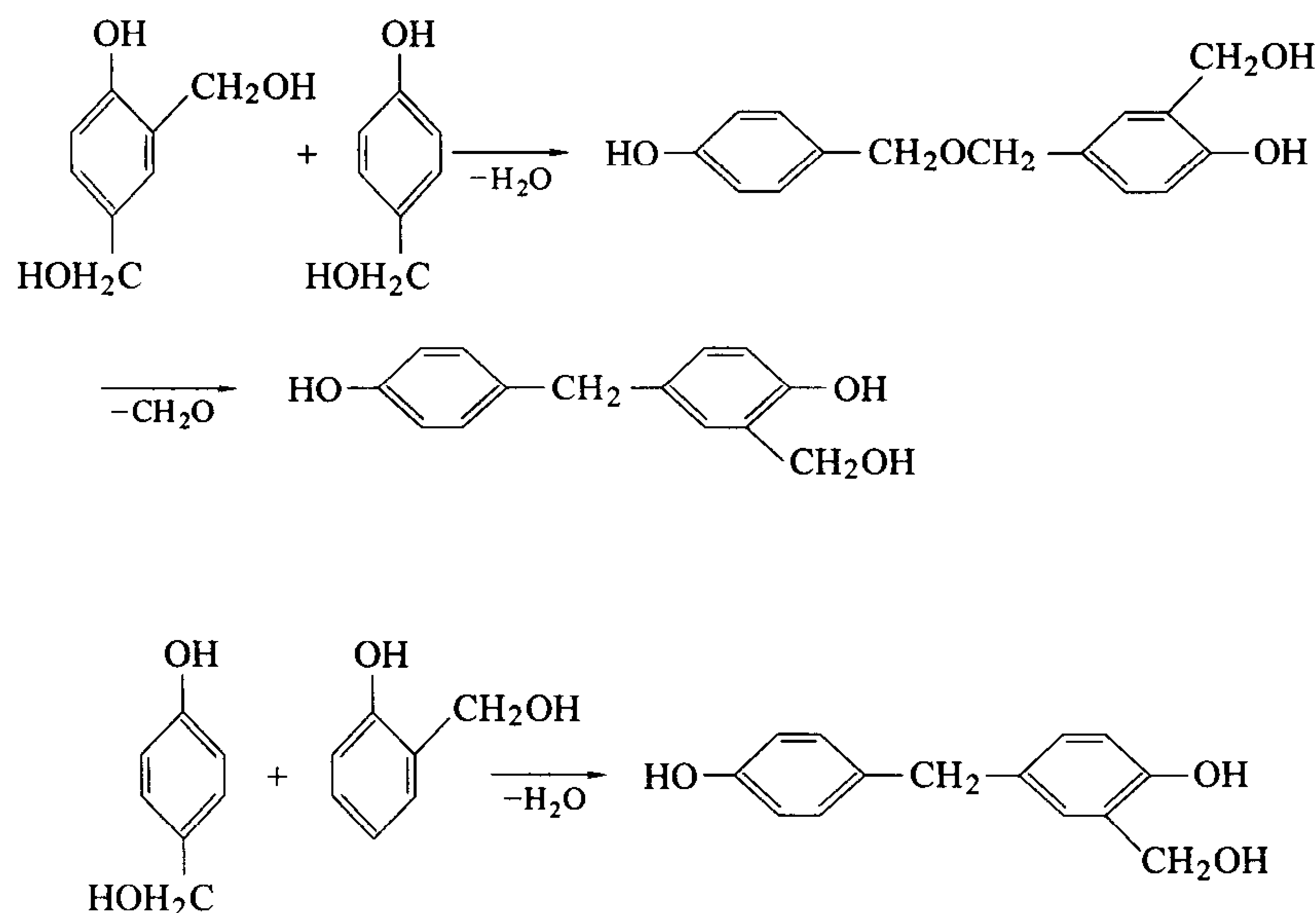
(1）合成原理

热固性酚醛树脂用 NaOH 作催化剂时，树脂的合成过程包括下列两种反应。

1）苯酚与甲醛的加成反应　生成多元醇（羟甲基酚）的混合物。



2）羟甲基酚的缩聚反应醚键在加热及碱性介质中不稳定，易脱去 CH_2O 形成次甲基键。

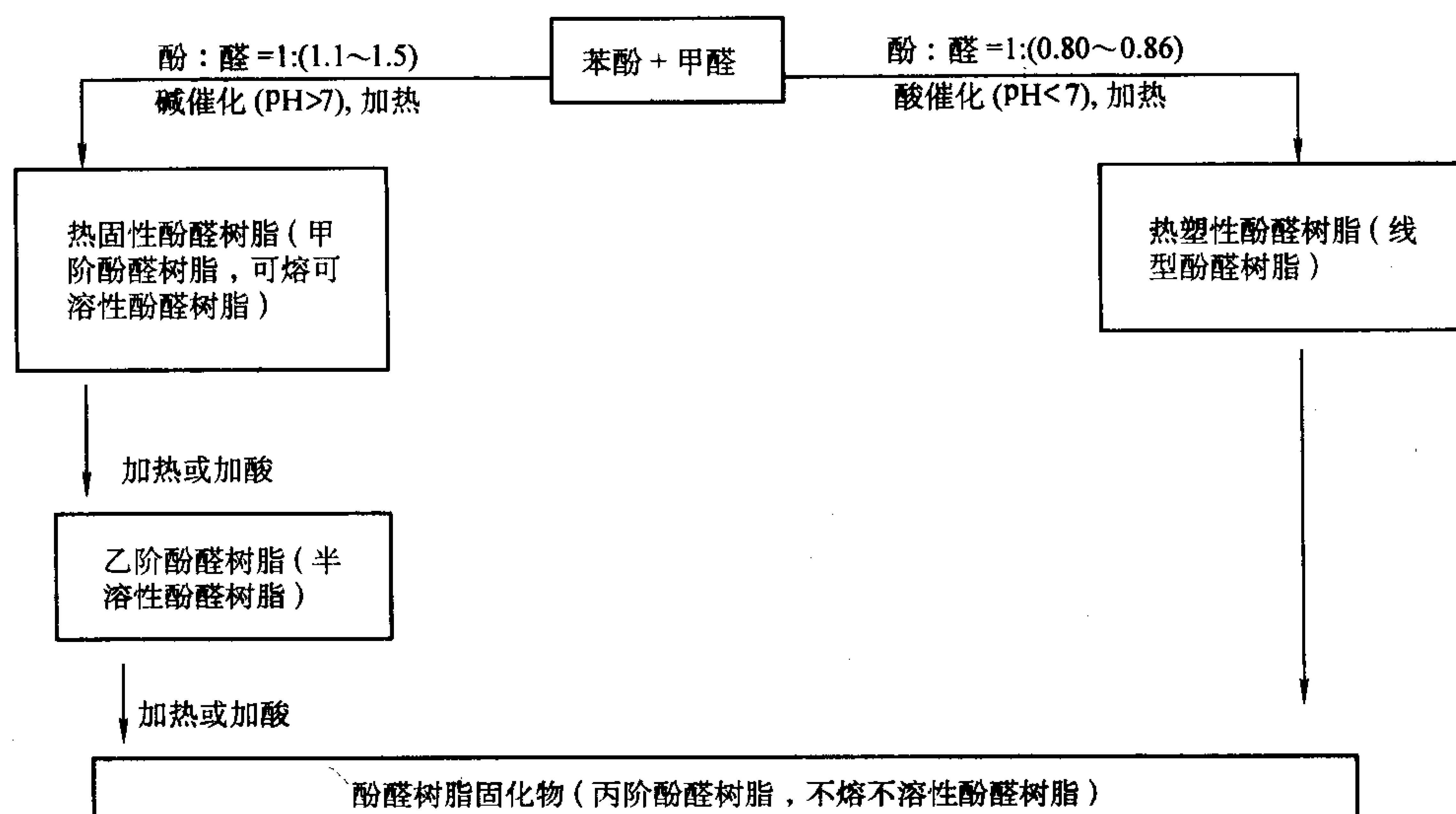


上述反应产物在加热条件下会继续进行缩聚反应，分子量不断增大。若反应不加控制，树脂就会凝胶，直至形成体型的固化物。用冷却法可使反应在凝胶点前任何阶段停止。再加热或加酸，又可使反应继续进行。

影响热固性酚醛树脂的合成及性能的因素还有催化剂的种类、酚及醛的种类和用量比等。热固性酚醛树脂的储存期较短，一般不超过 3 个月。因此通常为自产自用。

(2）树脂固化

热固性酚醛树脂可在加热或加酸条件下继续进行缩聚反应，由甲阶状态经乙阶状态最后到达丙阶状态。形成体型结构，完成交联固化的全过程。



甲阶树脂的性能对模塑料和预浸料的质量极为重要。乙阶树脂是一种过渡阶段的中间产物，是掌握成形质量的关键阶段。丙阶树脂是热固性酚醛树脂交联反应的最终产物。

热固性酚醛树脂形成体型交联结构的速度由两部分构成，即从甲阶树脂转变为乙阶树脂的速度称为凝胶速度；从乙阶树脂转变为丙阶树脂的速度称为固化速度。这两个速度并不相互依赖。掌握酚醛树脂的固化性能（凝胶速度和固化速度），对于酚醛模塑料及复合材料成形工艺具有直接的指导意义。

1）热固化　热固性酚醛树脂的热固化，实质上是在加热条件下树脂分子中的羟甲基与酚环上的活泼氢原子以及羟甲基之间继续进行缩聚反应，使分子链逐步交联形成体型结构的高聚物的过程。也就是说，热固性酚醛树脂的固化完全靠树脂自身官能团之间的反应，不需要加入固化剂。影响酚醛树脂热固化性能的主要因素有以下几点。

① 酚与醛的摩尔比　随甲醛量增加，树脂的凝胶时间缩短。

② 固化体系的酸碱性　当 pH＝4 时为中性点，固化反应极慢。增加碱性可导致快速凝胶。增加酸性则致使凝胶更快。

③ 固化温度　固化温度每增加 10℃，凝胶时间约缩短 1/2。

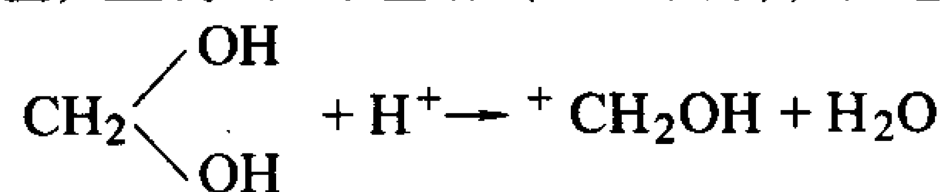
2）酸固化　酸类固化剂能使热固性酚醛树脂在较低温度下，甚至在室温下固化。常用的酸类固化剂有盐酸或磷酸（溶于甘油或乙二醇中使用），也可用对甲苯磺酸、苯酚磺酸或其他磺酸。酸固化的特点是反应剧烈，放热量大。

1.1.2　热塑性酚醛树脂的合成

热塑性酚醛树脂又称为线型酚醛树脂、酸法酚醛树脂或二步法酚醛树脂，缩写代号为 PF2。它通常是在酸性介质（pH＝3 或 pH＝4～7）中，苯酚与甲醛的物质的量之比大于 1（一般为 1:（0.80～0.86））的条件下缩聚而成。常用的催化剂为 HCl、草酸等。

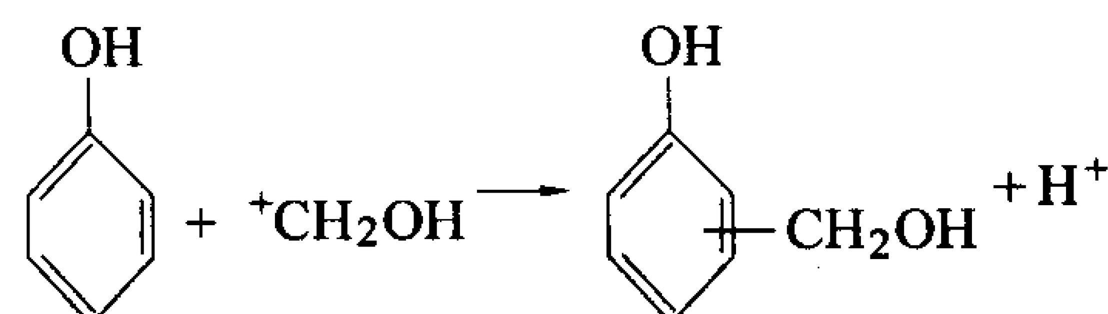
（1）合成原理

热塑性酚醛树脂在酸性介质中，H^+ 使甲醛活化，增强了甲醛碳原子的正电性，使之更容易与酚环上的邻、对位发生亲电取代反应，生成一羟甲基酚（一元酚醇），再进行缩合反应。

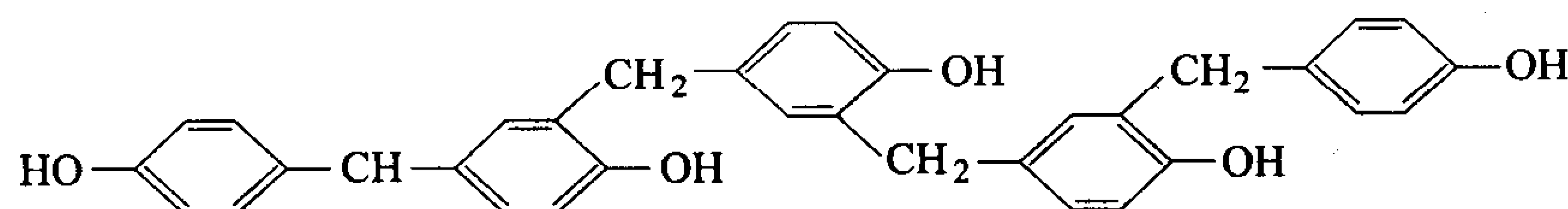


$$CH_2(OH)_2 + H^+ \longrightarrow {}^+CH_2OH + H_2O$$

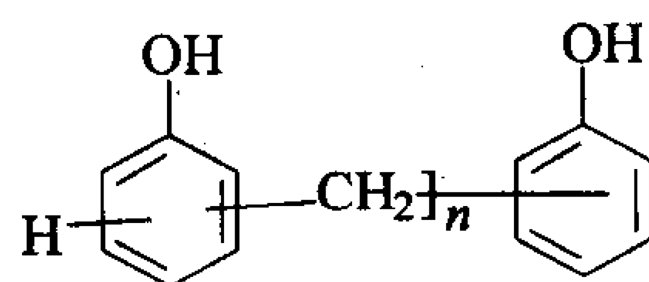
在酸性介质中酚醇很不稳定，彼此之间或与苯酚之间很快地经由碳阳离子 [结构式] 进行缩合反应。加热时反应进行得更快，主要生成二酚基甲烷。



它与甲醛继续反应形成线型酚醛树脂。其酚环主要是通过次甲基键在对位和邻位上连接起来。理想化的线型酚醛树脂的结构为：



在酸性介质中，苯酚与甲醛的缩聚反应很难控制，直到甲醛消耗完为止。线型酚醛树脂的通式为：



n=4　8

n 值的大小取决于苯酚与甲醛的物质的量之比。当物质的量之比为1:0.8时，所得酚醛树脂大分子链中酚环大约有 5 个。相对数均分子质量 Mn 为 500 左右。当酚与醛的物质的量之比小于 1 时，即使在酸性介质中，也会生成体型固化物。由于反应难以控制，而使树脂报废。

次甲基在酚环上的连接位置对酚醛树脂的固化速度影响很大。用某些二价金属碱盐（如氢氧化钡）作催化剂，在 pH 值为 4～7 范围内，可合成出酚环主要由次甲基键在酚羟

基邻位上连接起来的高邻位热塑性酚醛树脂。它的固化速度约比一般热塑性酚醛树脂快2~3倍。适宜用于注射成形及快速压塑成形。

与热固性酚醛树脂相似，影响热塑性酚醛树脂合成及性能的主要因素为：催化剂的种类及用量、酚及醛的种类和用量比、反应温度及时间等。

（2）树脂固化

苯酚有三个活性点，若全部与甲醛反应可形成理想的体型结构，此时酚与醛的物质的量之比应为1:1.5。热塑性酚醛树脂在合成时，酚与醛的物质的量之比为1:（0.80~0.86），甲醛量少，此时树脂的分子上不存在羟甲基，加热只能使树脂熔化（具有热塑性）、不可能使树脂继续缩聚，不会固化成体型结构。但是，由于树脂的酚环上还有未反应的活性点，加入六次甲基四胺或多聚甲醛等固化剂后，就可以继续缩聚而固化。最常用的固化剂是六次甲基四胺。

（3）影响热塑性酚醛树脂固化性能的主要因素

1）固化剂六次甲基四胺的用量　热塑性酚醛树脂的凝胶速度、固化速度和制品的耐热性等，一般随六次甲基四胺用量的增加而提高。若用量不足，则固化速度慢，交联密度低，强度及耐热性下降。但用量过多，则不仅不增加固化速度和耐热性，反而使耐热性和电性能下降。一般用量为8~14phr，通常取10~13phr为宜。

2）树脂中游离酚及水的含量　一般随游离酚及水含量的增加，凝胶化速度加快。但是，当水分超过1.2%时，影响较小；游离酚含量（质量分数）超过8%时，其影响亦减小。但游离酚含量和水分太多会使制品性能下降。

3）固化温度　随固化温度的升高，凝胶时间缩短，固化速度加快。

1.2 制品性能

1.2.1 物理性能

酚醛树脂呈微褐色透明状，固化时放出小分子，固化物性脆，其制品大多数是添加填料的，因而是不透明的。树脂的密度为1.25~1.30，模塑料则为1.25~1.90。

1）成形收缩率　酚醛树脂的成形收缩率，由许多因素决定，如树脂的组成、填料种类、水分含量、成形条件等。见表2.5-1。

表2.5-1　不同填料的酚醛模塑料的收缩率

填料	收缩率/%	填料	收缩率/%
玻璃纤维	0.05~0.2	木粉+石棉	0.5~0.6
石棉+云母	0.2~0.4	木粉、纸屑、布屑	0.6~0.8
石棉	0.3~0.5	合成纤维	1~1.4

2）耐热性　用热天平测定热固性树脂的加热变化见图2.5-1。

由图可见，酚醛树脂耐热性仅次于有机硅树脂。从实用角度考虑，各种填料的酚醛塑料的使用温度分别是：无机填料160℃；有机填料140℃；玻璃纤维和石棉填料的最高使用温度达170~180℃。

1.2.2 力学性能

1）常规力学性能　酚醛塑料的拉伸强度和抗压强度均高，但弯曲性能差，易被折断，且抗冲强度较低，属脆性材料，加纤维状填料后可大幅度提高。

2）耐蠕变性　酚醛模塑料在室温下的机械蠕变比热塑性树脂显著减小，但对温度的敏感性却依填料种类的不同而变化。

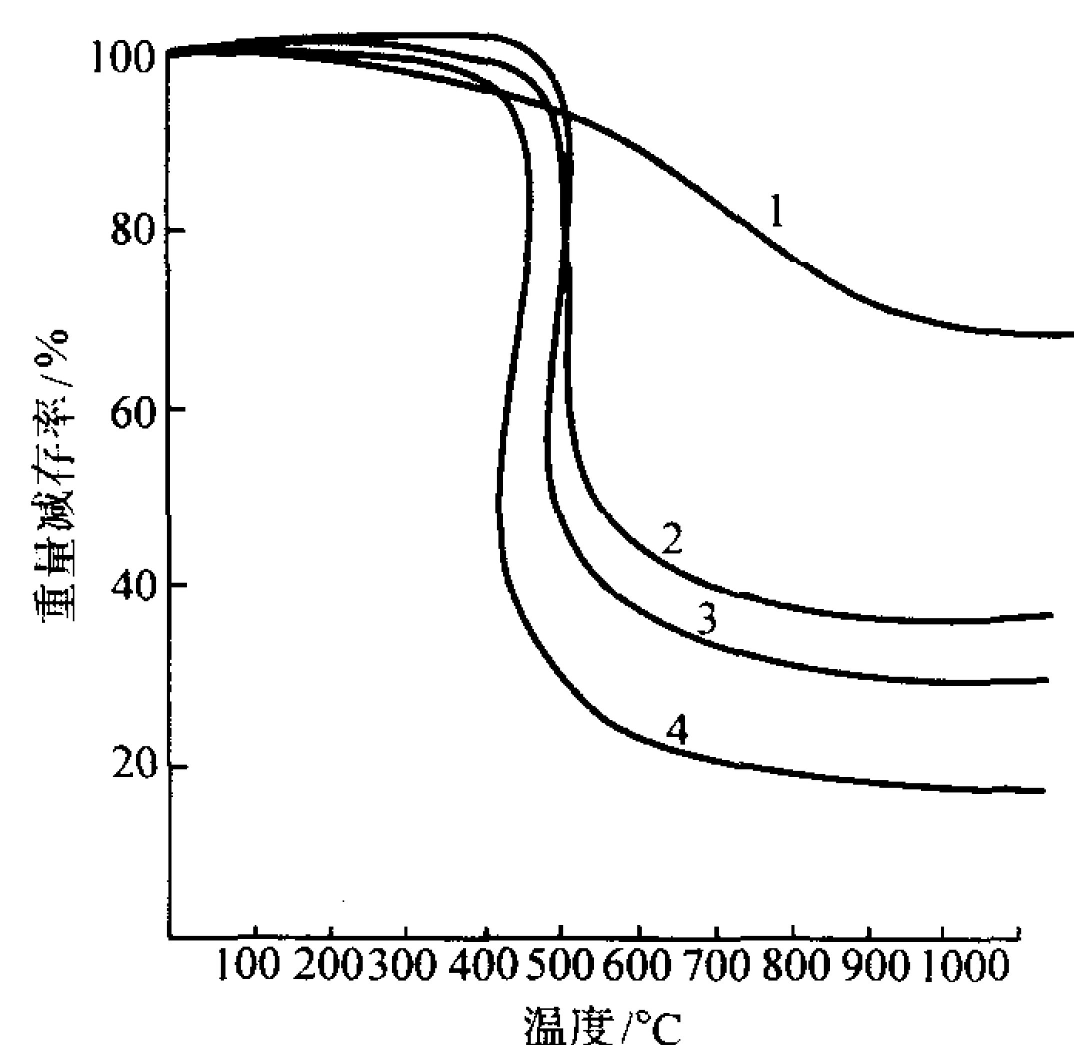


图2.5-1　几种热固性树脂的加热减量曲线

1—有机硅树脂；2—酚醛树脂；3—环氧树脂；4—聚酯树脂

图2.5-2表示在25℃和85℃下，添加各种填料的酚醛模塑料的应力与1 000 h后全蠕变的关系。由图可见，含云母，石棉等无机质的模塑料具有良好的耐蠕变特性。

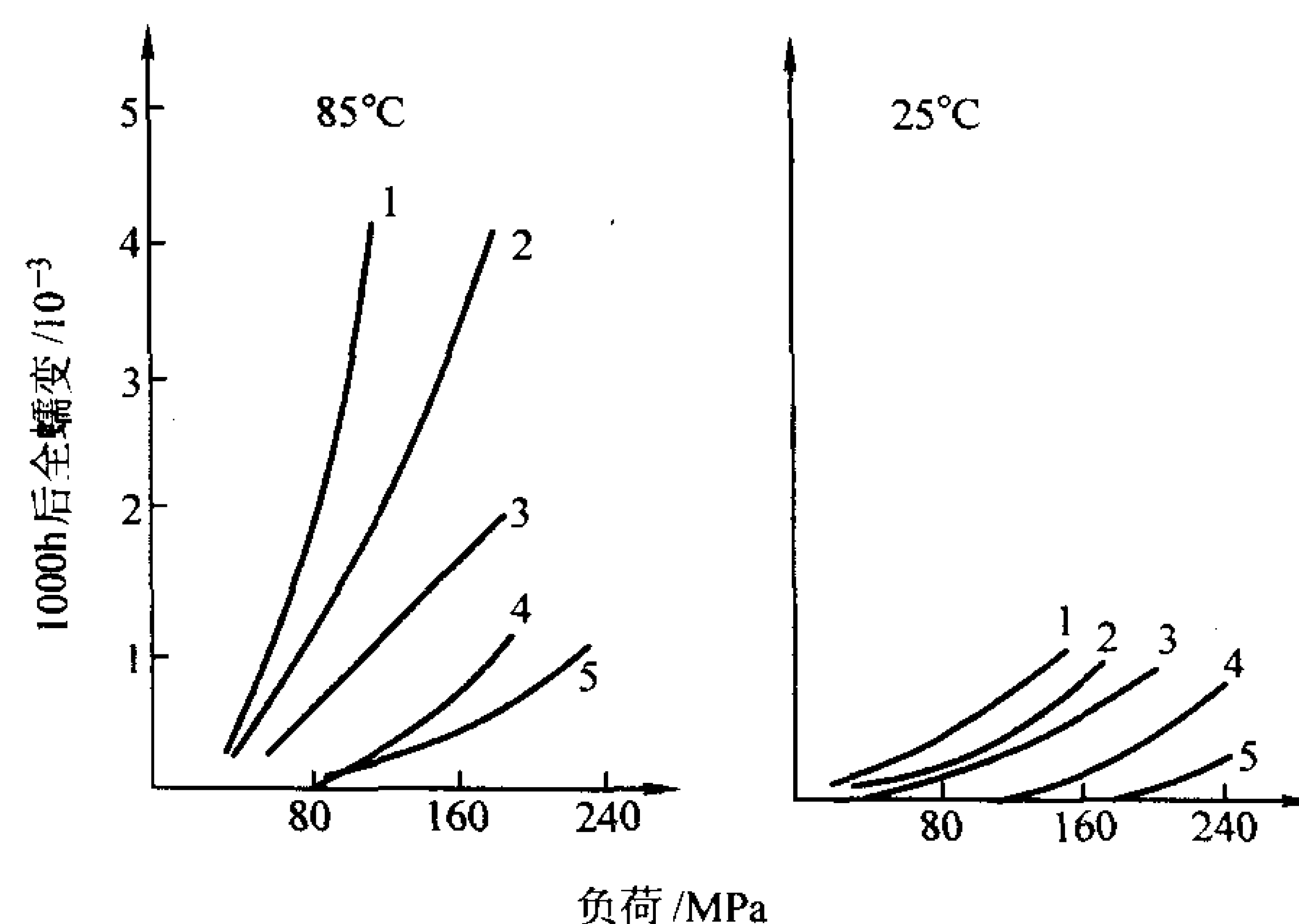


图2.5-2　对酚醛模塑料1 000 h全蠕变的填充料的影响

1—软线；2—碎布；3—木粉；4—石棉；5—云母

酚醛模塑料的耐蠕变性取决于硬化程序，制品的硬化程度多数以肿胀，光泽和变形等外观来判断，该状态硬化程序大约是理论量的75%。涉及耐蠕变的后固化效果如表2.5-2所示。

表2.5-2　涉及耐蠕变性的后固化效果

模塑材料	蠕变	
	无后硬化	115℃×48 h后硬化
石棉与棉花填料(相对密度1.65)	0.57	0.22
无机质填料（相对密度1.85）	0.38	0.12
石棉长纤维填料(相对密度1.72)	0.53	0.26

3）温度对机械强度的影响　把各种填料酚醛塑料放在200℃环境中，经1 000 h后的拉伸强度和抗弯强度比较见图2.5-3和图2.5-4。从图中看出，用玻璃纤维增强的制件受温度影响极小，尺寸稳定，适用于制备长期受力的零件。表2.5-3是温度对长纤维填料酚醛塑料的力学性能的影响。

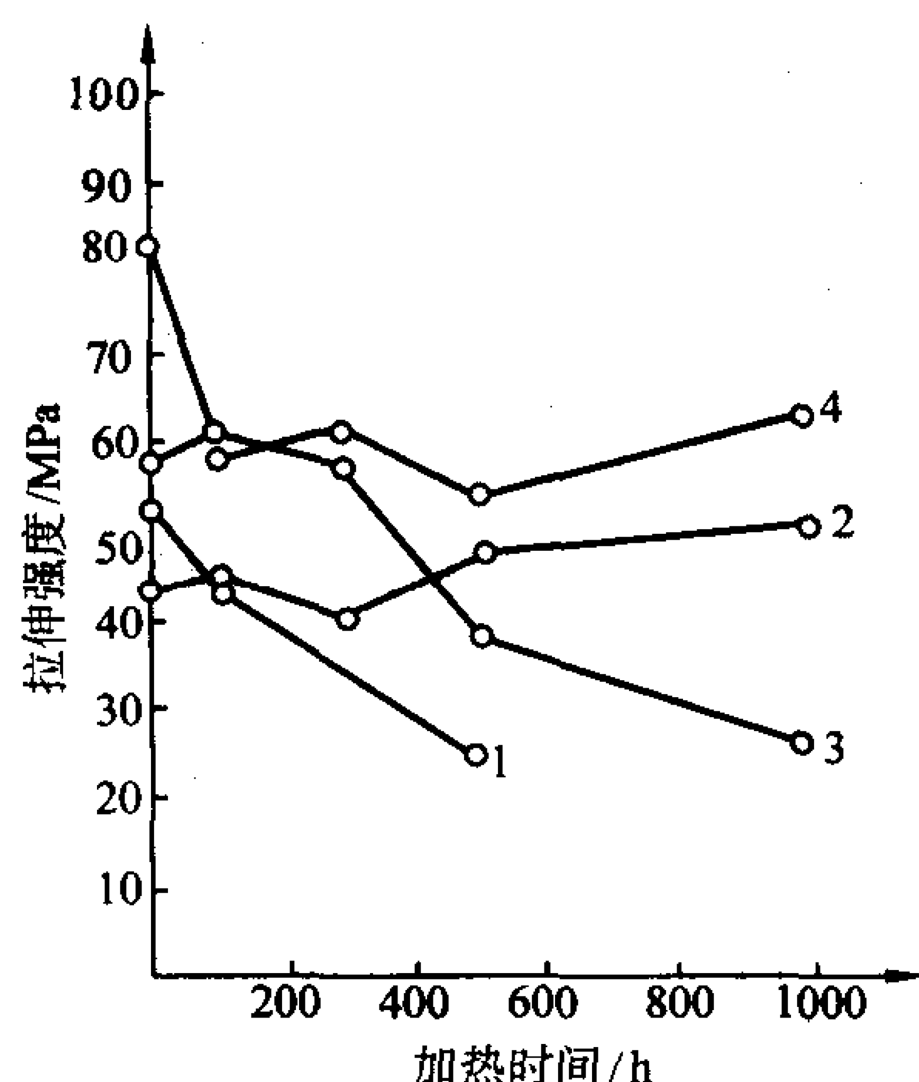


图 2.5-3 酚醛模塑料加热后拉伸强度的变化（200℃）

1—棉布＋无机填料（相对密度 1.61）；2—无机填料（相对密度 1.86）；3—无机填料（相对密度 1.85）；4—适量玻璃纤维填料（相对密度 1.76）

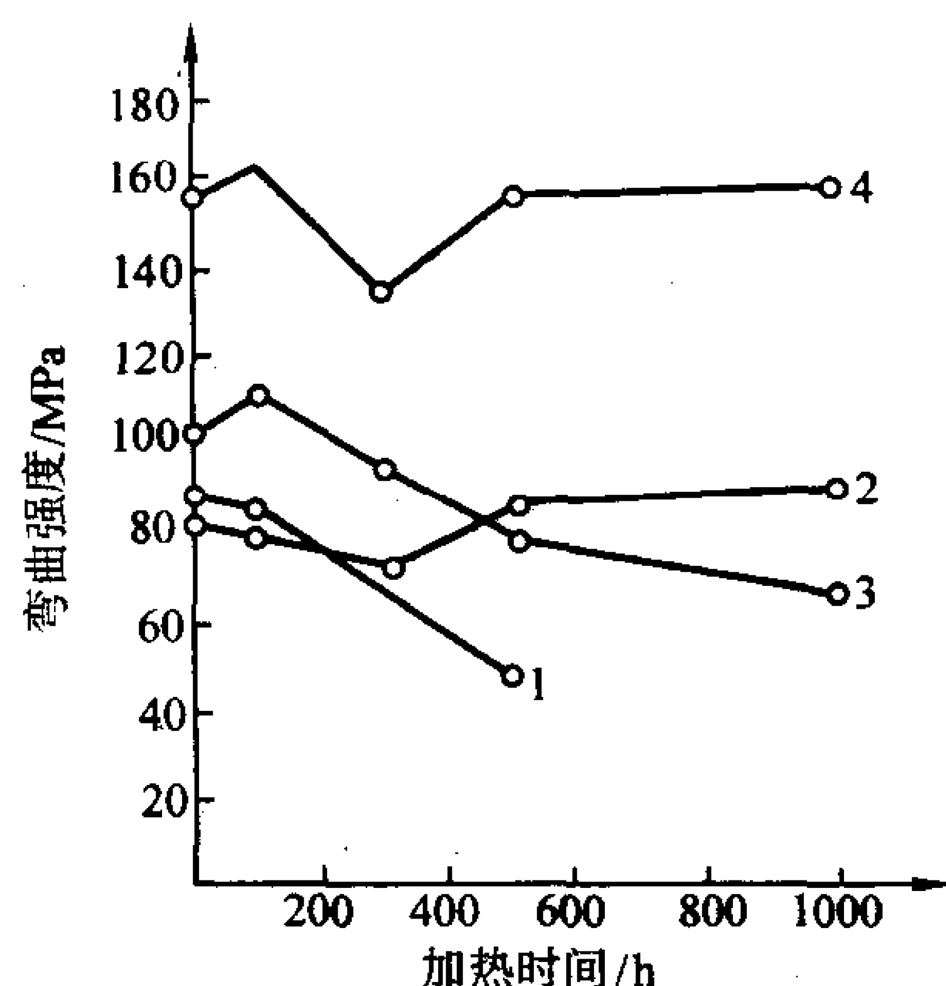


图 2.5-4 有加热引起酚醛模塑料制品抗弯强度变化

1—棉布＋无机填料（相对密度 1.61）；2—无机填料（相对密度 1.86）；3—无机填料（相对密度 1.85）；4—适量玻璃纤维填料（相对密度 1.76）

表 2.5-3 温度对长玻纤填料的酚醛模塑料的力学性能的影响

试验项目	测定温度		
	-40℃	20℃	150℃
拉伸强度/MPa	79	60	49
拉伸弹性模量/MPa	21 000	21 000	15 400
弯曲强度/MPa	19.0	17.9	15.30
冲击韧度/J·cm^{-2}	2.38	1.65	0.97

由图 2.5-5 可知，用木粉和石棉做填料的酚醛模塑料，在 -70～200℃间的拉伸强度变化。任何填料的酚醛制件在低温时机械特性对数与绝对温度的倒数呈直线变化。-50℃的温度约比室温状态增加 10%。木粉作为填料的酚醛塑料件在 90～100℃时，抗拉强度急速降低，而石棉填料，则变化不大。

4）湿度对机械强度的影响　酚醛塑料中的羟基对水的亲和性强，容易吸湿，所以湿气吸附在树脂表面。此外填料也是容易吸湿的。制件吸湿后体积膨胀，产生内应力，会翘曲变形。

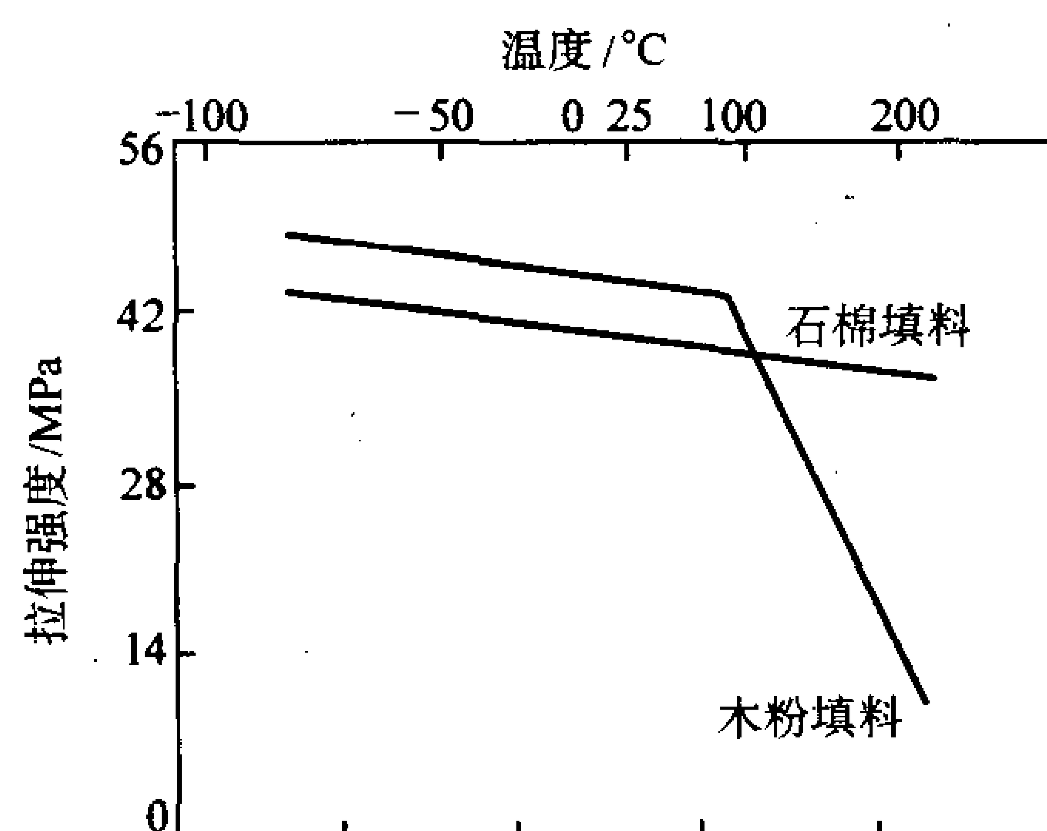


图 2.5-5 温度对酚醛制件抗拉强度的影响

图 2.5-6 表明了木粉填料的酚醛制件由吸湿引起抗弯强度和弯曲弹性模量的变化，一般吸湿率达 3%时，抗弯强度要降低 25%左右。随着吸水率增加，抗冲强度逐渐提高，而拉伸强度和抗弯强度则明显降低。

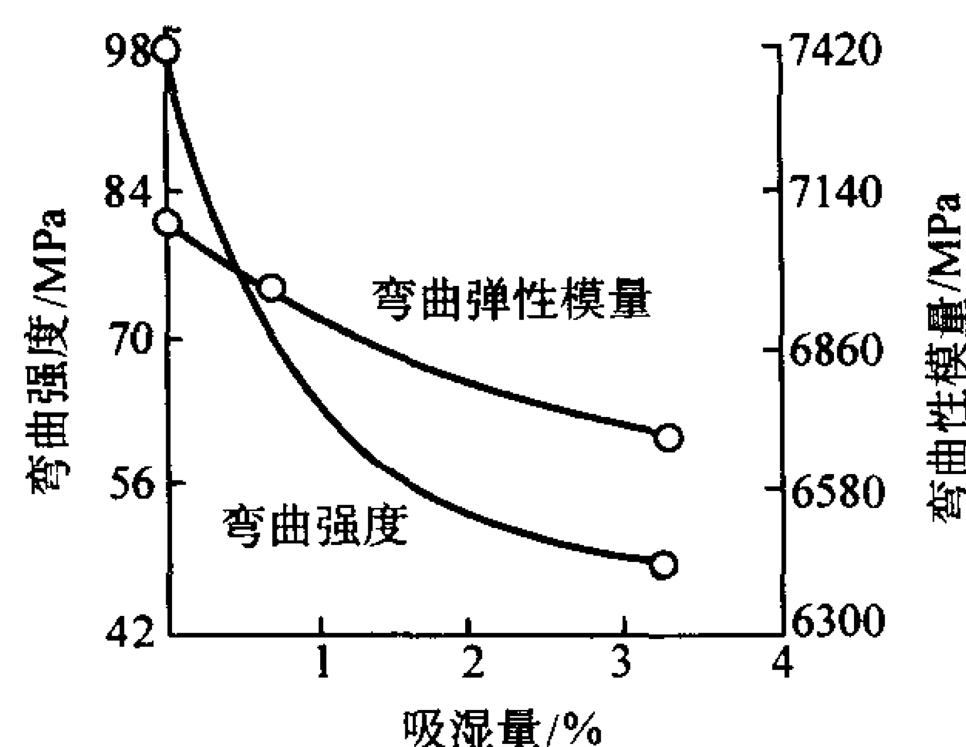


图 2.5-6 酚醛模塑料吸湿后的抗弯强度和弯曲模量的变化

1.2.3 温度特性

酚醛树脂本身的温度特性较低，然而填料能影响材料的热性能。例如，填充石棉、玻璃纤维布的制品耐热性高，但加水粉填料的制品耐热性较差。

1.2.4 电气特性

1）常规特性　酚醛树脂电气绝缘性良好，但其介电常数和介质损耗角正切值较大。酚醛树脂的电气特性因填料种类的不同而有较大幅度的变化。

2）温度对电性能的影响　酚醛塑料的电性能根据树脂和填料种类和含量的不同，有较大的变化。而受湿度和温度影响时，绝缘性能的变化更大。

酚醛模塑料的绝缘电阻，击穿电压，介电特性受温度变化的情况见图 2.5-7～图 2.5-11。

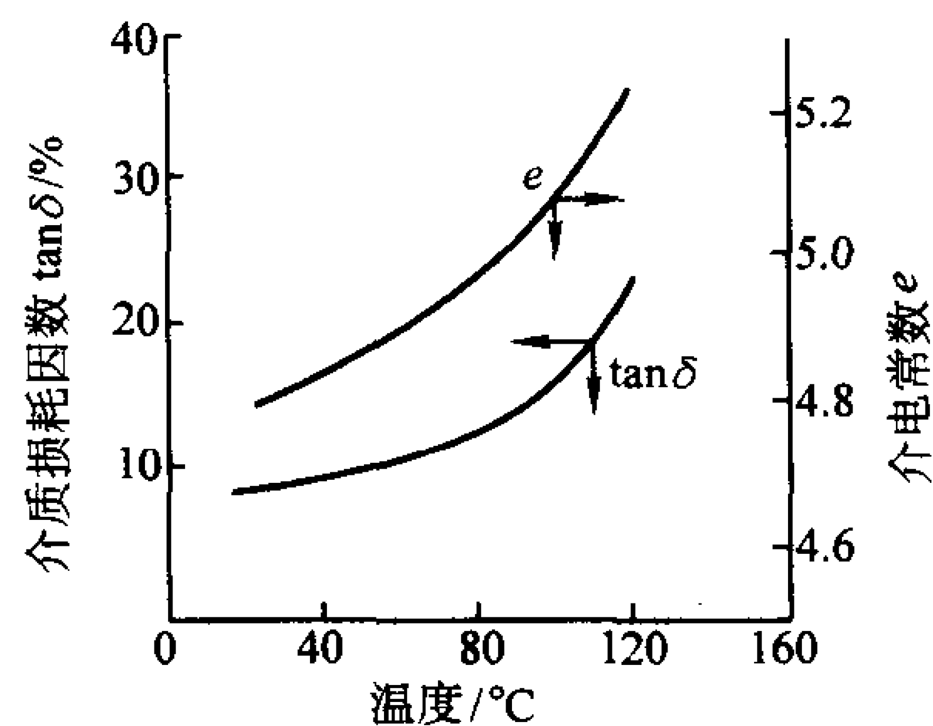


图 2.5-7 云母填料酚醛模塑的介电特性与温度变化的关系

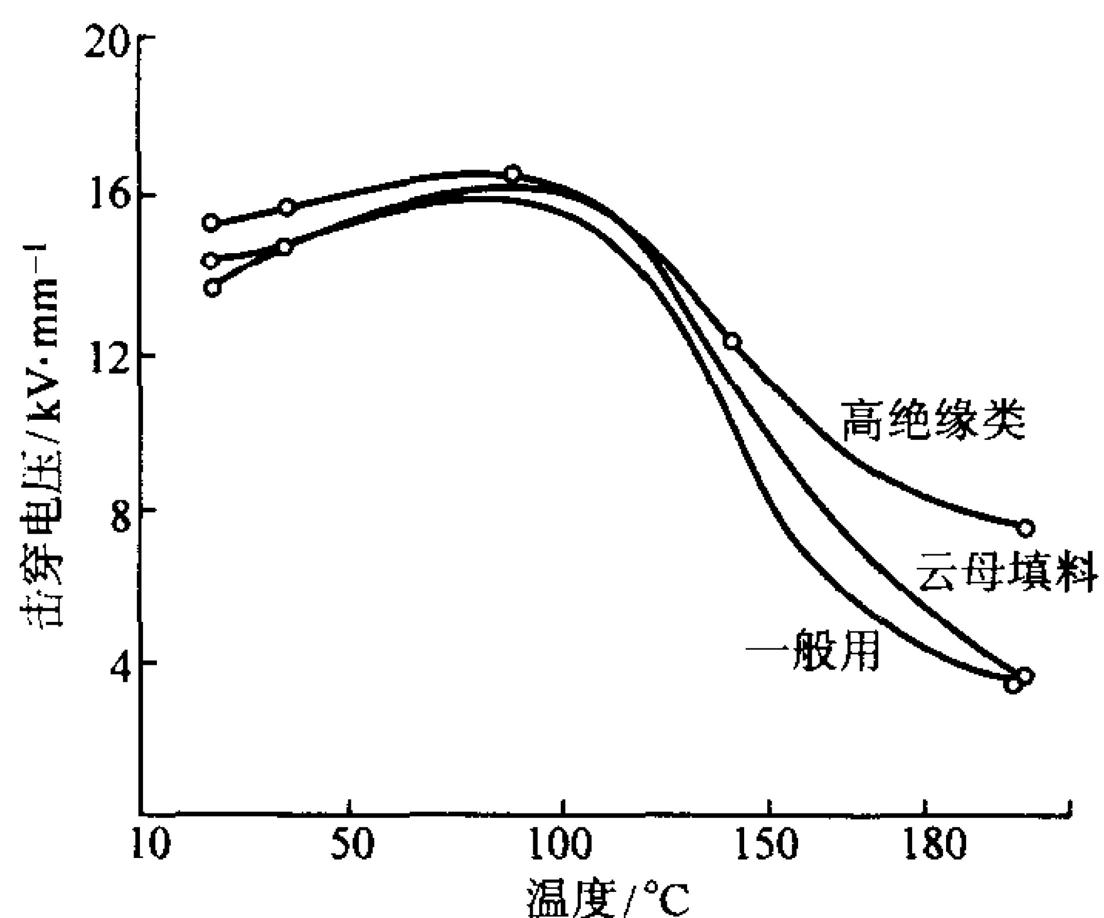


图 2.5-8 温度对酚醛模塑料击穿电压的影响

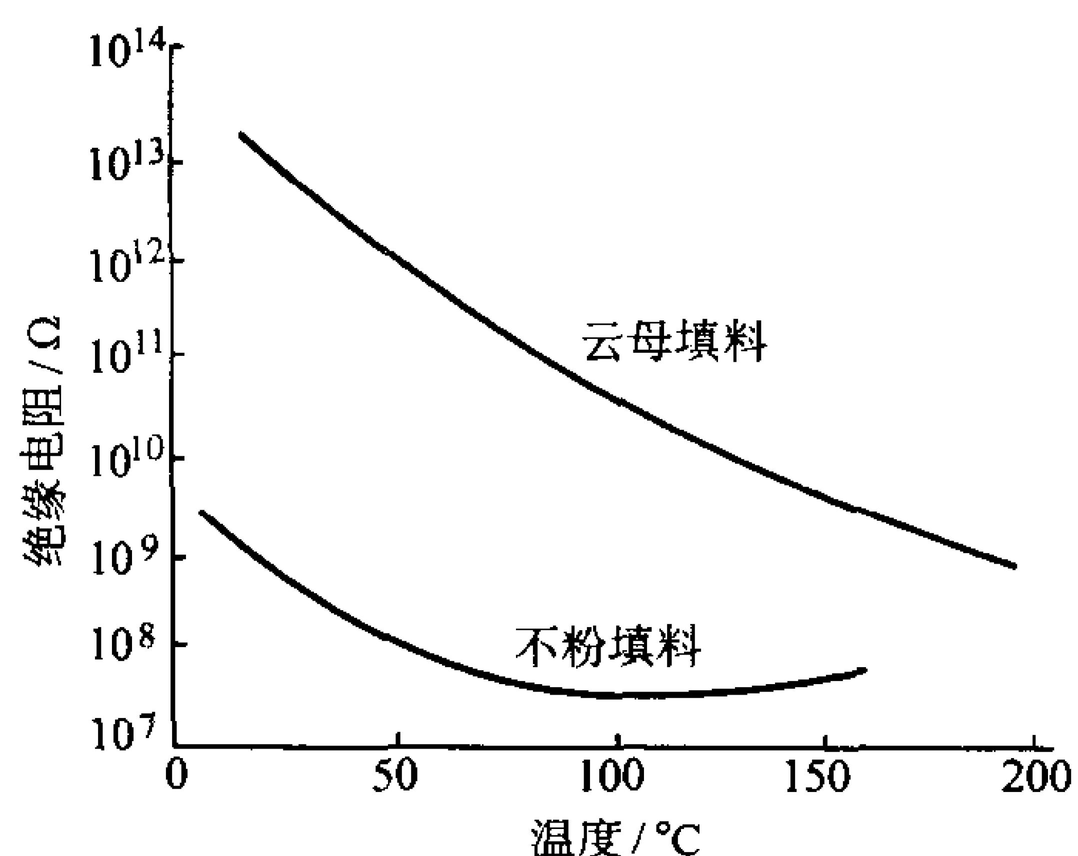


图 2.5-9 酚醛模塑料的绝缘电阻受温度的变化

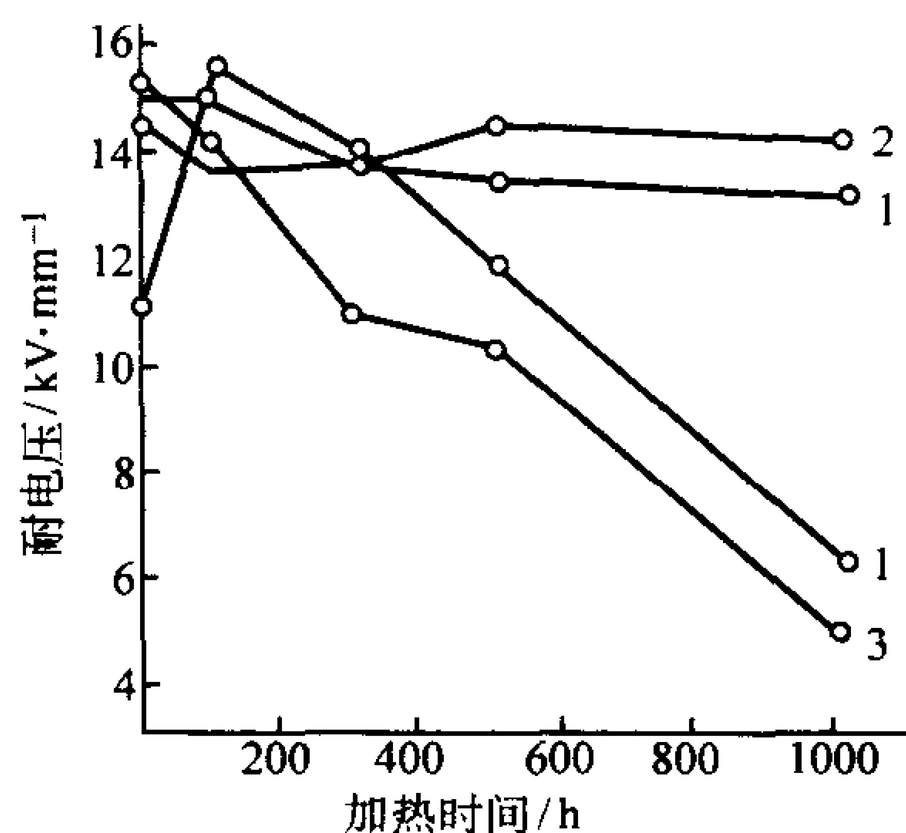


图 2.5-10 加热后的酚醛模塑料耐电压变化（200℃环境中）

1—棉布＋无机填料（相对密度 1.61）；2—无机填料（相对密度 1.86）
3—无机填料（相对密度 1.85）；4—适量玻璃纤维填料（相对密度 1.76）

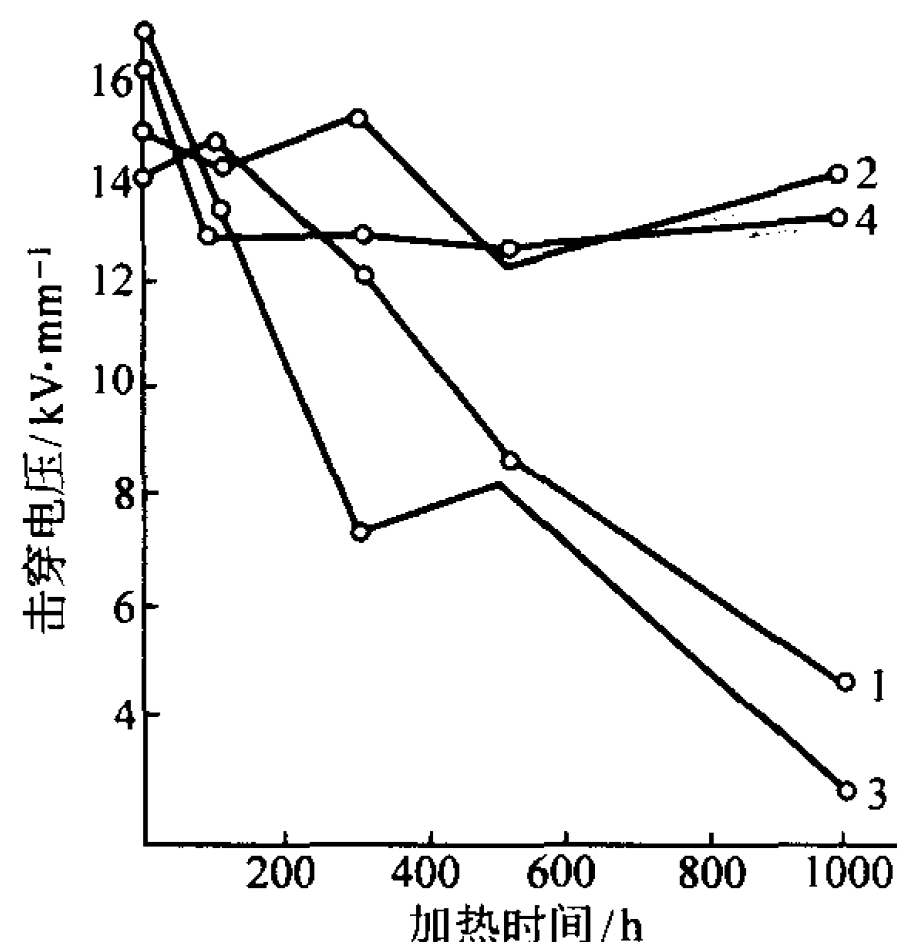


图 2.5-11 由加热引起酚醛模塑料击穿电压的变化

1—棉布＋无机填料（相对密度 1.61）；2—无机填料（相对密度 1.86）；
3—无机填料（相对密度 1.85）；4—适量玻璃纤维填料（相对密度 1.76）

以上观察结果可知，绝缘性能同机械强度降低的倾向是一致的。但塑料体积电阻不遵守此规律。试验证明，石棉和玻璃纤维的酚醛模塑料，在 150℃以上的高温下也能长期维持稳定的电性能和机械性能。

3）湿度对电性能的影响 酚醛塑料的吸湿量同填料的种类直接有关。把各种酚醛塑件放在 24℃水中浸渍，吸水量分别为：石棉填料 1.2%，短纤维填料 5.4%，布屑填料 6.8%，木粉填料 8.4%。木粉填料酚醛模塑料吸湿后的体积电阻变化见图 2.5-12。

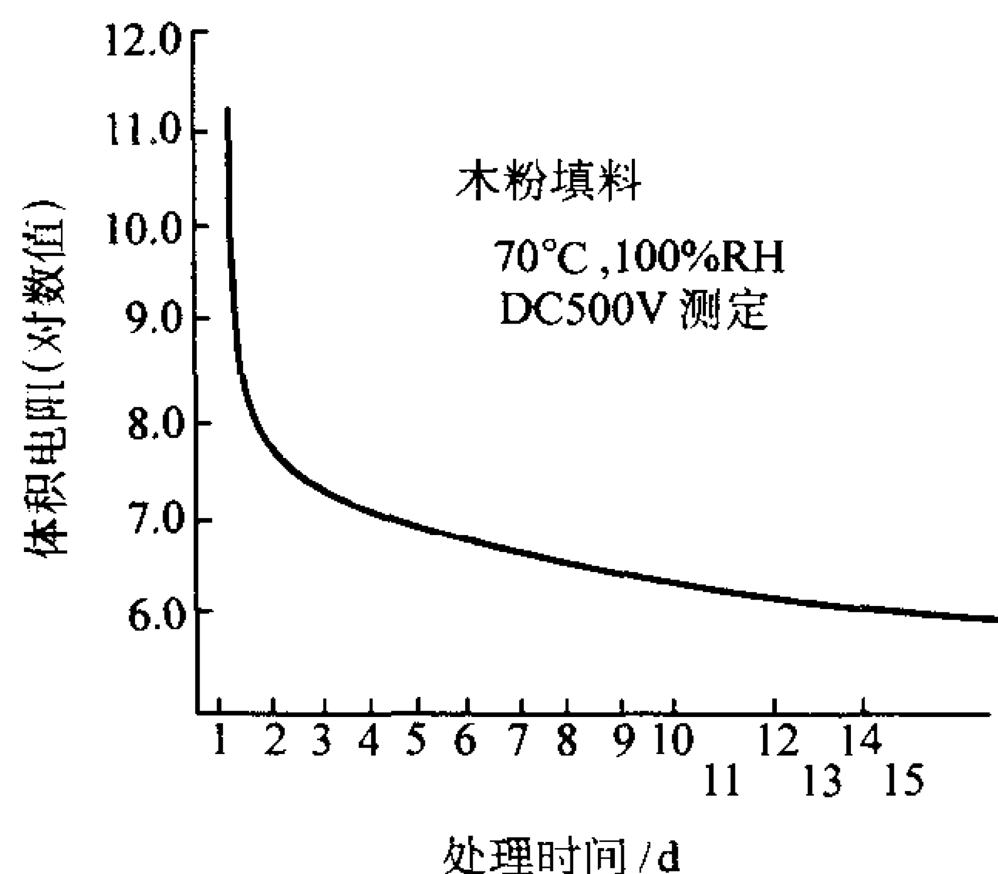


图 2.5-12 酚醛模塑料制品在高湿度下体积电阻变化

此外，酚醛模塑料中的含水量也同样会影响制件的电性能。当含水率在 2%～3%之间时，电性能变化不太大，如果达到 5%以上时，则电性能迅速下降。

1.2.5 尺寸稳定性

酚醛塑料制件在低温干燥的冬季收缩比较厉害，在高温潮湿的夏季收缩较小，甚至膨胀，也把这种现象称为塑件的呼吸。酚醛塑件的呼吸同塑料中排出水分或从外部吸湿有密切关系。在相对湿度为 100%、温度为 50℃的湿热条件下，塑件尺寸达到平衡的时间只有室温状态下的一半。由含水量 0.1%的材料成形的塑料，其尺寸稳定性很差。温度升到 150℃，酚醛塑件的膨胀与收缩趋向平衡，温度再往上升时，塑件又会继续收缩。

1.2.6 耐腐蚀性

不含填料的纯酚醛树脂几乎不受无机酸侵蚀，不溶于大部分碳氢化合物和氯化物，也不溶于酮类和醇类。但不耐浓硫酸、硝酸、高温铬酸、发烟硫酸、碱和强氧化剂等腐蚀。酚醛塑料也具有上述特性，但是研究其耐腐蚀性时，还需把填料的耐腐蚀性一并考虑进去。

1.2.7 酚醛塑料的综合性能

已固化酚醛树脂（无填料）的典型性能见表 2.5-4。

表 2.5-4 固化酚醛树脂（无填料）的典型性能

性能	浇注成形料	模压成形料
密度/g·cm^{-3}	1.24～1.32	1.25～1.30
吸水率/%	0.2～0.4	0.1～0.2
拉伸强度/MPa	34.5～62.0	48.2～55.1
拉伸模量/GPa	2.82～4.82	5.17～6.90
断裂伸长率/%	1.5～2.0	1.0～1.5
弯曲强度/MPa	75.8～117.6	82.1～103.4
压缩强度/MPa	82.7～103.4	68.9～206.8
悬臂梁式冲击韧度(缺口)/kJ·m^{-2}	0.51～0.86	0.43～0.77
硬度（洛式）	M93～120	M124～128

续表 2.5-4

性能		浇注成形料	模压成形料
比热容/J·(kg·K)$^{-1}$		1 256 ~ 1 675	1 591 ~ 1 758
热导率/W·(m·K)$^{-1}$		1 256 ~ 2 093	4 327 ~ 8 654
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$		6.6	0.25 ~ 0.6
热变形温度(1.813 MPa 下)/℃		74 ~ 79	116 ~ 127
表面电阻率/Ω		10^{10} ~ 10^{12}	—
体积电阻率/Ω·cm		10^{12} ~ 12^{13}	10^{11} ~ 10^{12}
介电强度(3.2 mm 厚)/kV·mm^{-1}		10 ~ 16	12 ~ 16
相对介电常数	60 Hz	6.5 ~ 7.5	5.0 ~ 6.5
	1 MHz	4.0 ~ 5.5	4.5 ~ 6.0
介质损耗因数	60 Hz	0.10 ~ 0.15	0.06 ~ 0.10
	1 MHz	0.04 ~ 0.05	0.015 ~ 0.030
耐电弧性/s		—	有痕迹
收缩率/%		8 ~ 10	1.0 ~ 1.2

1.2.8　成形加工性

模压型酚醛模塑料成形工艺条件参见表 2.5-5。

表 2.5-5　模压型酚醛模塑料成形工艺条件

型号		预热温度/℃	预热时间/min	压力/MPa	模具温度/℃	压制时间/min·mm^{-1}
电气类	PF_2A_2 - 131	100 ~ 140	根据制件大小和要求选定	> 25	160 ± 5	0.6 ~ 1.0
	PF_2A_2 - 133					
	PF_2A_2 - 141					
	PF_2A_2 - 151			> 25	155 ± 5	0.6 ~ 1.0
	PF_2A_2 - 141 红绿			> 25	170 ± 10	0.6 ~ 1.0
绝缘类	PF_2A_3 - 1601	140 ~ 160	4 ~ 8	> 25	155 ± 5	1 ~ 1.5
	PF_2A_3 - 2101	150 ~ 160	5 ~ 10	> 25	170 ± 10	2 ~ 2.5
	PF_2A_3 - 8101	150 ~ 160	5 ~ 10	> 25	170 ± 10	2 ~ 2.5
高频类	PF_2E_5 - 2301	155 ± 5	5 ~ 10	> 40	165 ± 5	2 ~ 2.5
	PF_2E_3 - 7301					
	PF_2E_3 - 2701					
	PF_2E_2 - 3301					
高压类	PF_2E_4 - 2304	120 ~ 160	5 ~ 30	> 30	170 ± 5	2 ~ 2.5
无氨类	PF_1A_2 - 1501	140 ~ 160	4 ~ 8	25	155 ± 5	1.0 ~ 1.5
耐酸类	PF_2A_5 - 5802	100 ~ 130	4 ~ 6	> 25	150 ± 5	1.0 ~ 1.5
湿热类	PF_2A_4 - 161	120 ~ 130	4 ~ 8	> 25	160 ± 5	1.0 ~ 1.5
耐热类	PF_2C_3 - 731	120 ~ 150	4 ~ 10	> 30	150 ± 5	1.0 ~ 1.5
	PF_2C_3 - 431			> 25	160 ± 5	1.0 ~ 1.5
耐磨类	PF_2S_1 - 441	120 ~ 140	4 ~ 6	30 ± 5	155 ± 5	1.0 ~ 1.5
	PF_2S_1 - 4602					
	PF_2S_1 - 5802					
冲击类	PF_2A_6 - 1503	125 ~ 135	4 ~ 8	> 25	170 ± 5	1.0 ~ 1.5
	PF_2A_6 - 8603	135 ~ 145	5 ~ 10	> 25	170 ± 5	1.5 ~ 2.0
日用类	PF_2A_1 - 131			> 25	165 ± 5	0.8 ~ 1
	PF_2A_1 - 132					

注塑型酚醛塑料成形工艺条件参见表 2.5-6。

表 2.5-6　注塑型酚醛塑料成形工艺条件

型号	料筒温度/℃		模具温度/℃	注射压力/MPa	合模压力/MPa	热压时间/s·mm^{-1}
	前	后				
PF_2A_4 - 161J	80 ~ 95	40 ~ 60	180 ± 10	80 ~ 160	100 ~ 200	20 ~ 25
PF_2A_4 - 1606J	80 ~ 95	40 ~ 60	190 ± 10	80 ~ 160	100 ~ 200	25 ~ 30
PF_2A_2 - 151J	80 ~ 95	40 ~ 60	180 ± 10	80 ~ 160	100 ~ 200	15 ~ 20

1.3　应用

酚醛树脂具有很好的耐热性、阻燃性、刚性、耐磨性、耐腐蚀性、电绝缘性、耐烧蚀性及强度等特性，尺寸稳定，蠕变小，容易改性，工艺性好，原料易得，合成方法比较成熟、简便，价格低等优点，广泛用于电器、电子、仪表、机械、飞机、船舶、车辆、化工、军工、建筑等领域。如日用电绝缘件、耐酸泵、刹车片、无声齿轮、轴承等。酚醛树脂具有较好的综合烧蚀性能，可作为航天耐烧蚀材料。

近年来随着无流道成形和塑料电镀技术的发展，酚醛塑料在汽车制造和电子工业部门有很多的应用，它不仅可代替金属零件，还能减轻结构件质量和降低成本。在酚醛树脂中混入热塑性弹性体或用丁腈橡胶改性，能大大提高抗冲强度和韧性。可以用于专为汽车工业设计的抗冲击级酚醛塑料，可用做汽车发动机的皮带轮。用玻璃纤维增强的抗腐蚀酚醛塑料，可以与钢的热膨胀系数相类同。具有良好力学性能，收缩率小，电性能优良的高强度酚醛注塑料，已广泛应用在电动搅拌器，烘面包炉的配件中。以石棉、玻璃纤维等为填料的酚醛增强塑料中高冲击品种，用在耐热、机械强度要求较高的电机整流子、内燃机等部件上。

采用玻纤增强，加入一定的矿物填料所制成的无石棉型耐热酚醛塑料制品被美国用于轻型熨斗。该耐热酚醛塑料被注塑加工成一个隔板，将熨斗的热塑性聚酯外壳和铝合金制造的电热板（底板）分隔。它的吸水量低，在长时间的热循环中，几乎完好无缺。由酚醛树脂所制备的耐热注塑料，是以玻璃纤维为填料的粒状料，可以加工成具有优良的耐温性和尺寸稳定性的制品，可用于电器耐热零件，汽车化油器的隔垫，接线座、燃烧器底座等。一种可用于螺杆注塑成形的新型玻璃纤维增强酚醛塑料合金，后收缩小，刚性大，耐热性能优良，在高温下能很大程度地保持物理性能，可代替金属和耐高温工程塑料作结构材料，可用于复印机、焊接机、灯夹具、汽车发动机等零件。

此外，酚醛树脂还大量用作涂料、胶黏剂，以及应用于铸造领域中。酚醛树脂是涂料工业中最先使用的合成树脂，它的主要品种有：醇溶性酚醛树脂，油溶性酚醛树脂和其他类型的酚醛树脂等。酚醛树脂漆可以作为防腐蚀涂料，应用于海洋钢构造物，接触海水和淡水的钢管，自来水管和钢管内壁，船舶等钢板表面的防腐蚀涂覆。酚醛树脂作为胶黏剂，在木材加工工业中得到了广泛的应用。酚醛树脂可用于生产耐水胶合板、胶合板管、酚醛树脂塑化胶合板、木材层积塑料、装饰胶合板和纤维板等产品，对这些产品的耐水性，力学强度和耐久性要求都很高。木材加工业中使用的酚醛树脂，通常使用一元酚，主要是苯酚，很少用甲酚，而生产间苯二酚树脂时，则使用间苯二酚。在铸造行业中，使用酚醛树脂做砂模已广泛用在汽车和机械制造工业上。它可代替各种铝合金浇铸件做汽车引擎等部件。

酚醛树脂可作为诸如金刚砂、砂粒、玻璃粉、氧化铁和浮石之类磨料的胶黏剂。酚醛树脂作为树脂胶黏剂，具有强度，弹性和耐热冲击性好的优点。用酚醛树脂粘接的砂轮对冲击、推压和侧压都比较稳定，因而可有较高的转速，从而

有较好的研磨操作性能，制造工艺简便，因此其应用已十分广泛。

热固性酚醛树脂，石棉和橡胶等制成的摩擦材料，已被广泛应用在火车、飞机等运输设备和升降机的制动器中以及离合器和轴承零件等。

酚醛泡沫塑料是价廉物美的轻质绝热材料，它具有质量轻、绝热性好、刚性大、尺寸稳定性好、与铝相似的热膨胀系数、难燃性以及燃烧时不熔融、无滴落、低发烟量、不产生一氧化碳有毒气体等特性。在德国和法国已将酚醛泡沫塑料作为封闭与控制火势的材料。在法国马赛，里昂等城市建造了许多大型公寓，已将酚醛泡沫板安装在外墙上，再涂覆保护层防老化，便可不必担心大火蔓延燃烧了。酚醛泡沫塑料在英国，日本也相继得到发展并应用于建筑工业中。酚醛泡沫塑料还可用作保存和运输鲜花的亲水性基材，用量很大，在荷兰，东南亚应用很普遍。另外，在农业上酚醛泡沫塑料还可用作透气材料。

酚醛纤维是新型耐燃有机纤维，它是采用低分子化合物纺丝，而后交联成为不溶不熔的高聚物。它有一系列独特的性能，例如：在 2 500℃火焰中，既不融化，又不燃烧，仅呈现炭化，并保持纤维原有形态，同时在烧蚀的条件下，具有良好的绝热性能，对于各种酸及有机溶剂都有良好的耐腐蚀性能，它还具有炭化速度快，炭化率高的优点。因此它可广泛应用在防火纤维、防火焰衣服、消防服、工业防火板、代石棉的密封垫圈、摩擦材料等，在宇航国防工业上也发挥了显著作用。

用高纯度酚醛树脂作环氧树脂固化剂制成的半导体封装材料对金属配件或电极的腐蚀性小，对苛刻的蒸煮，耐湿耐热考核都能保持优异的尺寸稳定性。

酚醛树脂的主要缺点是脆性大，损伤容限低，不宜用作结构材料，固化时有小分子挥发物生成，需高压、高温成形，易产生次品和废品，且难以制作大型制品。

1.4 改性及新型酚醛树脂

为了提高酚醛树脂的应用档次，扩大其应用范围，必须对酚醛树脂进行改性。改性主要包括两个方面，一是提高性能，增韧，进一步提高其耐热性、改善黏结性、耐腐蚀性、阻燃性和介电性能；二是改善工艺，改进酚醛树脂固化时产生低分子挥发物，成形压力大，固化温度高，热固性酚醛树脂固化速度慢、储存期短等工艺性能。通常采用的改性方法是对通用酚醛树脂进行改性或合成出新型酚醛树脂。

通用酚醛树脂体系改性的方法主要有几下几种。

1）共聚改性　即在苯酚与甲醛合成过程中加入其他单体进行共聚，使合成出的改性酚醛树脂的性能优于未改性树脂的性能。

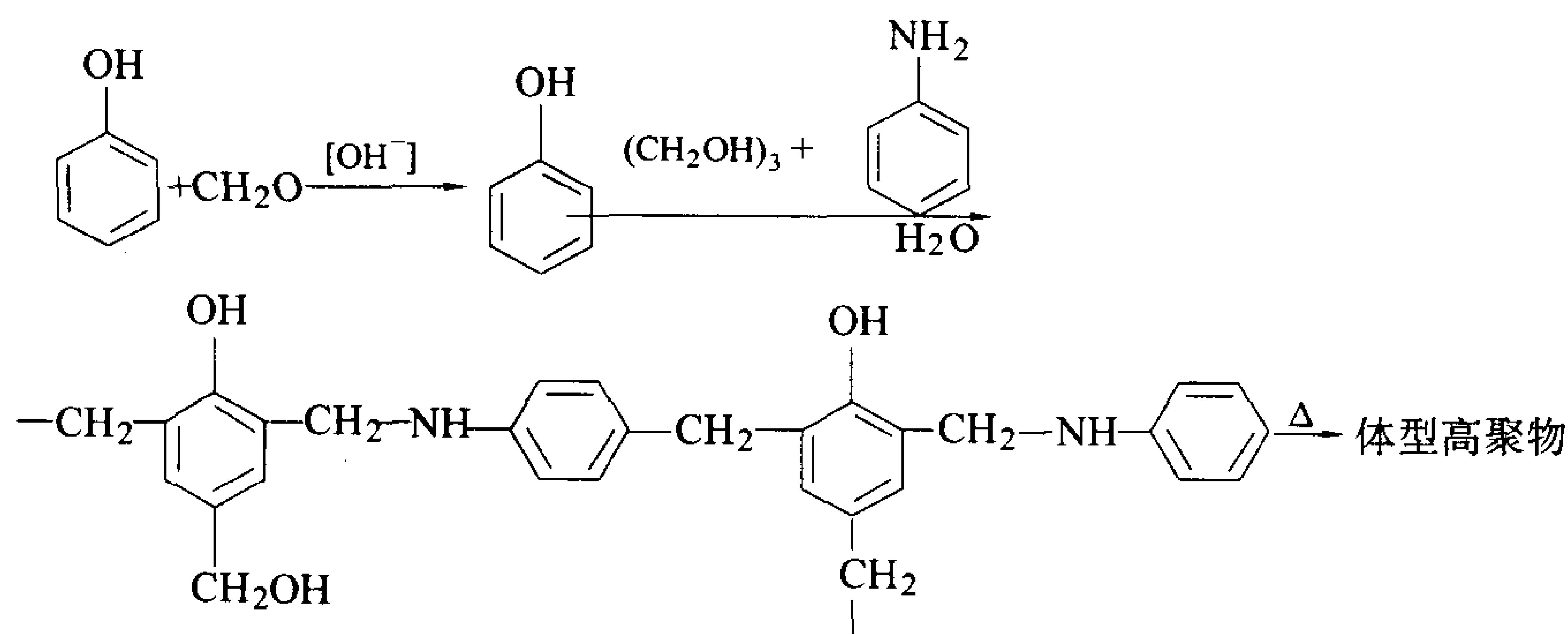
2）交联改性　在酚醛树脂中加入相互之间具有反应性及互补性的其他聚合物或单体，在固化过程中相互交联形成体型高聚物。此高聚物兼有两种聚合物的优点，并改进了它们的不足之处。

3）共混改性　将酚醛树脂与性能上有互补性的其他聚合物用物理的方法进行混合，形成均相体系或多相体系的固化物。前者能提高酚醛树脂的流动性、柔顺性，而后者还能提高其韧性和损伤容限等性能。两种聚合物之间主要以物理键相结合，没有或只有少量化学键。一般来讲，共混改性物的耐热性及强度会有所下降。

此外，还可以在酚醛树脂中添加功能性填料或纤维，以提高酚醛塑料和复合材料的性能，即所谓填充改性和增强改性。

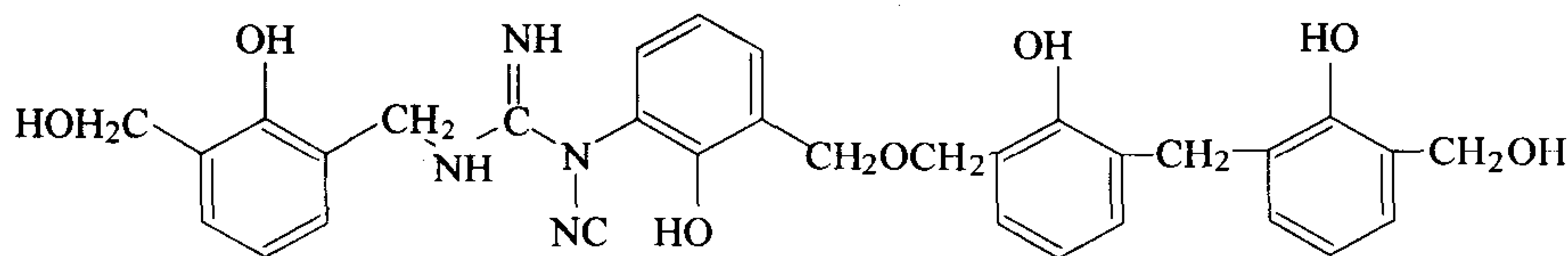
1.4.1 共聚改性

1）苯胺改性酚醛树脂（苯酚苯胺甲醛树脂）　苯胺改性酚醛树脂是用苯胺、苯酚与甲醛在碱性介质中共缩聚而形成的一类热固性酚醛树脂。其原料单体的物质的量之比，尤其是加入苯胺的时机对改性树脂的性能起着决定性作用。在热压成形过程中改性树脂继续缩聚形成体型固化物。也可采用交联改性的方法，即将热塑性苯胺甲醛树脂与热固性苯酚甲醛树脂混合制成胶液后使用。在热压成形过程中此两种树脂产生交联反应，形成体型固化物。



苯胺改性酚醛树脂的特点是极性和吸水性小，耐湿性和介电性能好，并且随温度和频率而变化的幅度不大；耐电弧性好；耐候性、耐碱性和耐霉性都有很大提高；固化速度慢，交联密度低，因而耐热性和强度降低，主要用作模塑料和层压塑料。例如 PF2A3－1501，PF1A2－1501 等模塑料及 3361B，5243 等层压塑料。

2）双氰胺改性酚醛树脂　将苯酚、甲醛及双氰胺在碱性介质中先进行加成、缩聚反应，然后在酸性介质中脱水缩聚制得热固性双氰胺改性酚醛树脂。其分子式为：

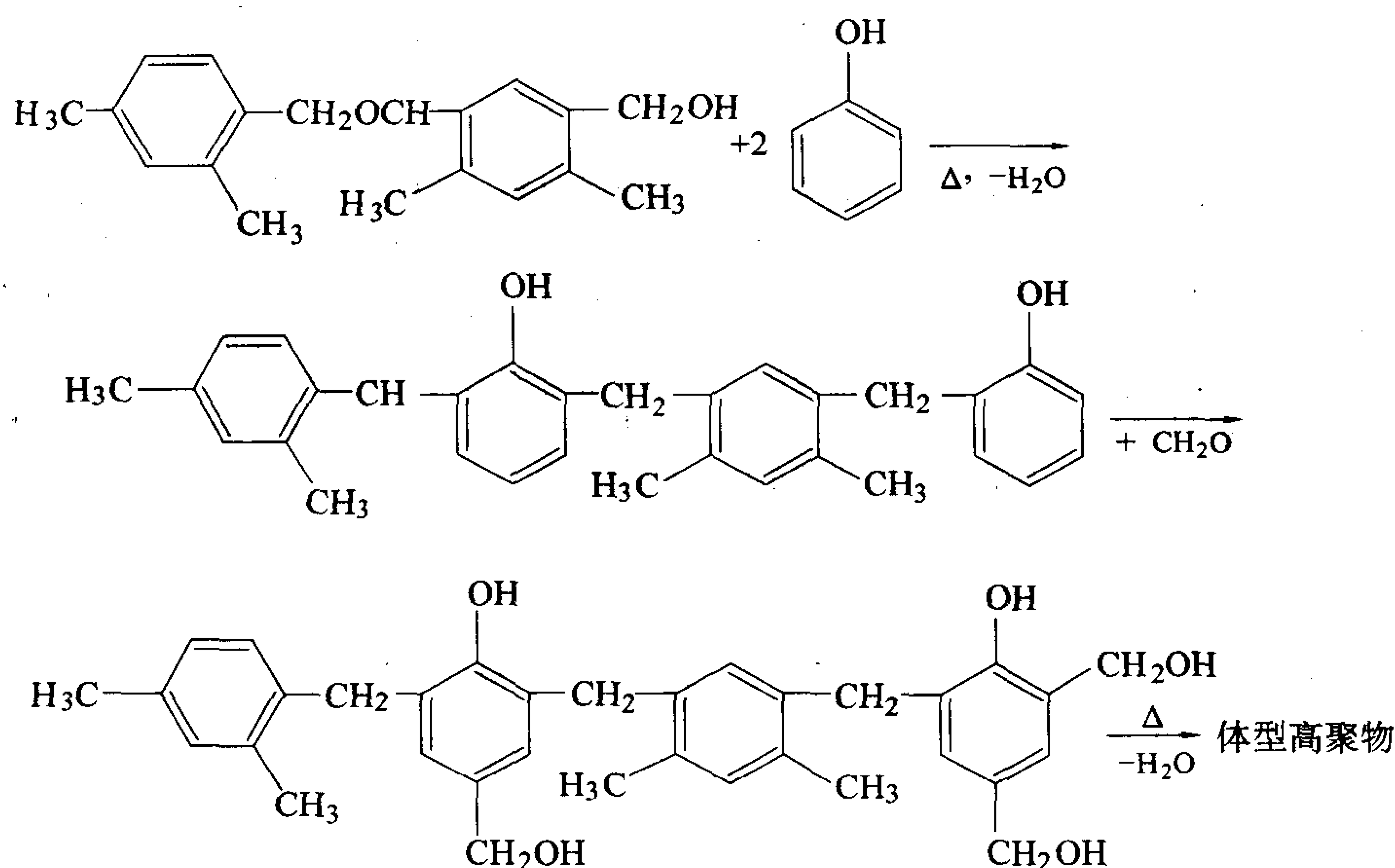


该树脂的韧性和黏结性高，耐低温性好，储存稳定性好，用于高强度玻璃纤维增强模塑料及层压塑料。例如X-511模塑料，工艺性好，储存期长。其增强塑料的力学性能优异，适于制作薄壁、耐冲击和强度要求高的结构件。

3）二甲苯改性酚醛树脂（二甲苯甲醛树脂改性酚醛树脂） 二甲苯改性酚醛树脂是将二甲苯甲醛树脂和苯酚在对甲苯磺酸催化下进行反应后，再与甲醛在氨水催化下进行反应，生成热固性二甲苯改性酚醛树脂。

也可将二甲苯甲醛树脂和等量的热塑性酚醛树脂溶于等量的乙醇、甲苯混合溶剂中制成树脂胶液。使用时加入0.5~1phr的对甲苯磺酸固化剂。

二甲苯改性酚醛树脂比普通热固性酚醛树脂的稳定性好。储存期长。固化物具有优良的耐潮湿性、耐腐蚀性、电绝缘性以及较高的耐热性。可用作湿热地区的耐腐蚀纤维增强塑料、高频绝缘材料、耐热绝缘材料等。例如PF2A4—1606J模塑料。



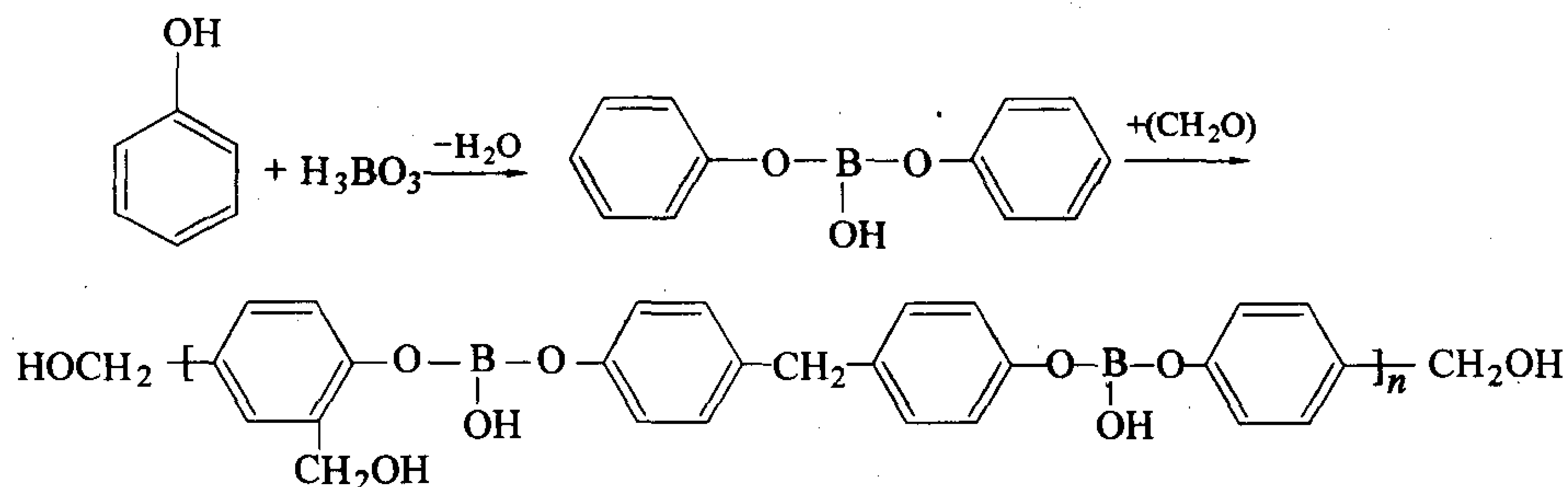
4）聚酰胺改性酚醛树脂（尼龙改性酚醛树脂） 聚酰胺改性酚醛树脂是用羟甲基聚酰胺来改性酚醛树脂。其原理是利用羟甲基聚酰胺的羟甲基与酚醛树脂中酚环上的羟甲基或活泼氢在树脂合成过程中或在树脂固化过程中形成化学键而达到改性的目的。将羟甲基聚酰胺66或聚酰胺6（用量为苯酚质量的1.5%~3%）、苯酚、甲醛在碱性介质或酸性介质中进行反应，即可制得聚酰胺改性热固性酚醛树脂（如北京251厂生产的改性酚醛树脂）或聚酰胺改性热塑性酚醛树脂（如天津树脂厂生产的203树脂）。

也可将羟甲基聚酰胺（用量为酚醛树脂质量的5%~15%）及热固性酚醛树脂溶于溶剂中，制成聚酰胺改性酚醛树脂胶液来使用。

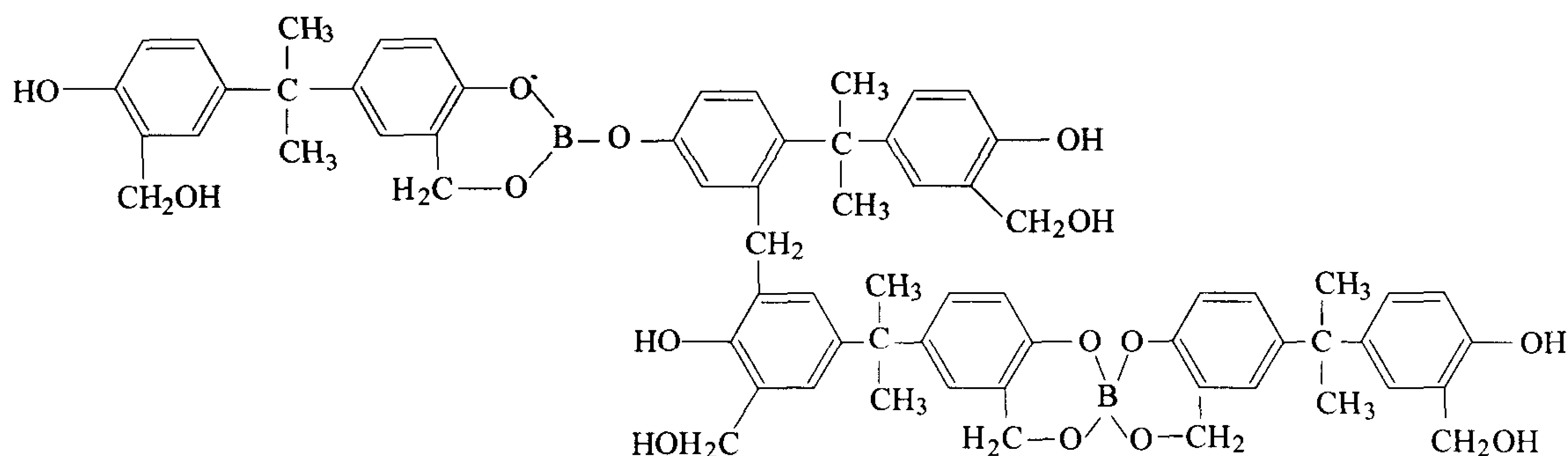
羟甲基聚酰胺的引入改善了酚醛树脂的流动性，提高了酚醛塑料的冲击韧性、耐磨性和强度，并具有较高的耐热性。聚酰胺改性热固性酚醛树脂主要用作模塑料，如山东化工厂生产的FX-505玻璃纤维模塑料等，也可用作胶黏剂。聚酰胺改性热塑性酚醛树脂可用作纸制品和皮革的表面上光剂，具有优良的韧性、附着力、耐磨性和光滑度。

5）硼酚醛树脂（硼改性酚醛树脂） 目前，国内有两类硼酚醛树脂，即苯酚型硼酚醛树脂和双酚A型硼酚醛树脂。

① 苯酚型硼酚醛树脂 先将苯酚与硼酸反应，生成不同反应程度的硼酸酚酯混合物，主要是硼酸二苯酚酯。然后再与多聚甲醛或甲醛反应，生成热固性硼酚醛树脂。



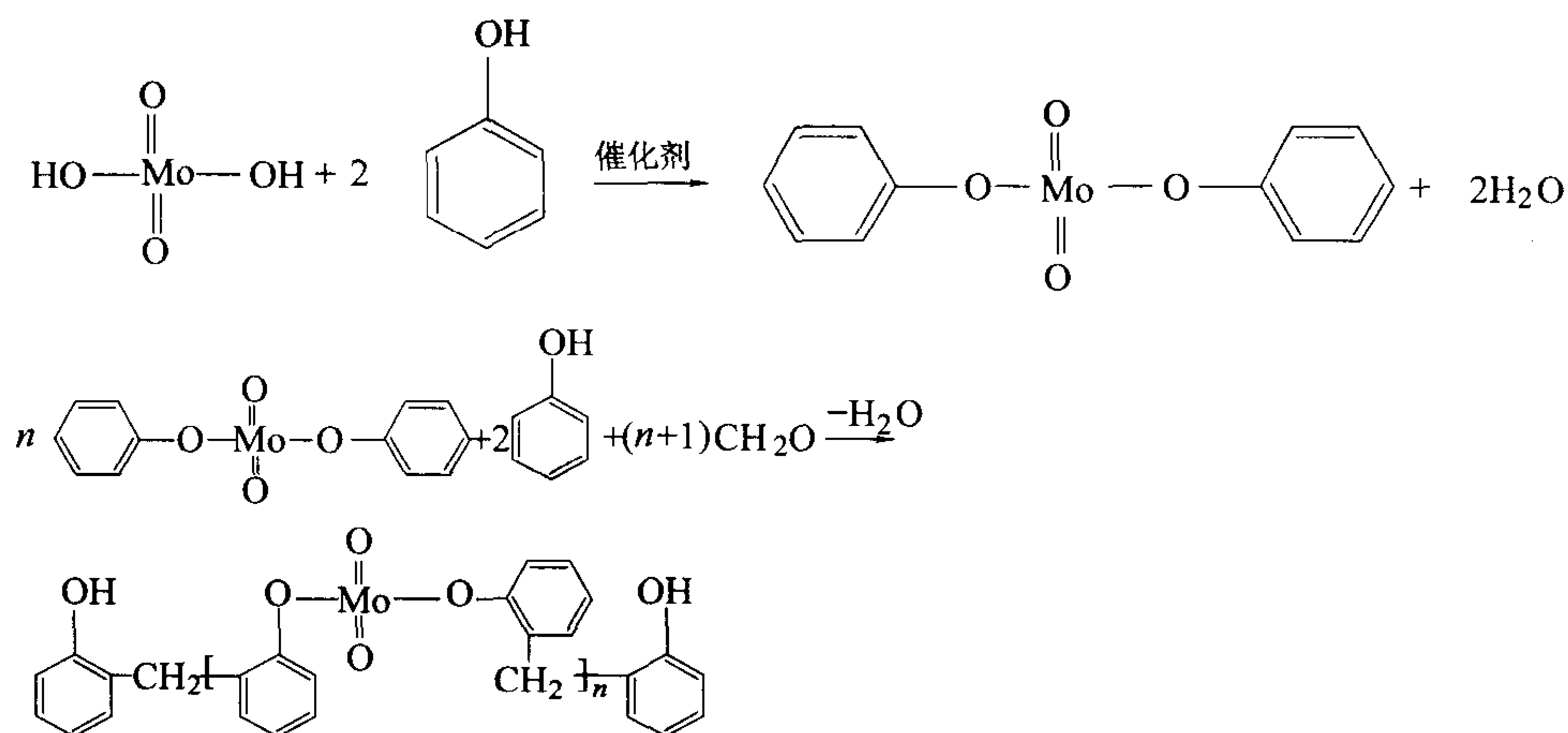
② 双酚A型硼酚醛树脂 双酚A与甲醛在NaOH催化下进行加成和缩聚反应，适当脱水后添加硼酸和硼砂进一步反应，即可制得热固性双酚A型硼酚醛树脂。其分子式可表示如下：



其增强塑料具有较高的强度，良好的电绝缘性、耐烧蚀性和耐磨性。硼酚醛树脂可适应低压成形的要求。然而，硼酸酯键易水解，苯酚型硼酚醛树脂在潮湿状况下电绝缘性和力学性能有较大幅度的下降。

硼酚醛树脂可与玻璃纤维、高硅氧纤维、石棉纤维及碳化硅纤维等制成纤维增强模塑料或预浸料，采用模压、层压、缠绕等方式加工成形，可用作火箭、导弹、宇宙飞船的耐烧蚀材料，还可用作砂轮制品的黏结剂。

6）钼酚醛树脂（钼改性酚醛树脂） 用过渡性金属钼的氧化物、氯化物或其酸类与苯酚、甲醛在适当的催化剂存在下进行缩聚反应，生成热塑性钼酚醛树脂。以钼酸、苯酚和甲醛合成的钼酚醛树脂为例，其反应过程为：钼酸与苯酚在催化剂作用下生成钼酸苯酯，再加入甲醛继续反应生成钼酚醛树脂。



钼酚醛树脂是一种新型耐烧蚀性树脂，可用一般热塑性酚醛树脂的固化方法固化。其玻璃纤维增强模塑料的加工工艺性好，制品的耐烧蚀性和耐冲刷性好、强度高，可用作火箭、导弹的耐烧蚀材料、热防护材料和绝热衬里材料。生产单位为中国兵器工业第五三研究所。

1.4.2 交联改性

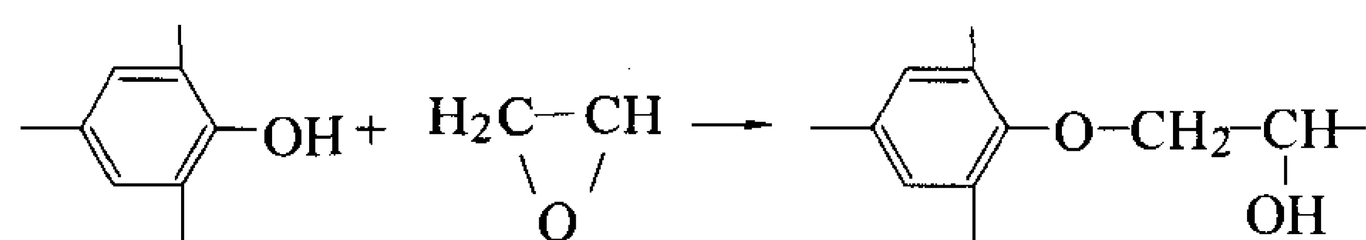
1）聚乙烯醇缩醛改性酚醛树脂 这是玻璃钎维增强酚醛塑料中用得较多的一种改性酚醛树蜡。将聚乙烯醇缩丁醛（也可用聚乙烯醇缩甲醛、缩乙醛或混合缩醛）和热固性酚醛树脂溶于乙醇中制成胶液，用来浸渍纤维。在成形温度（145～160℃）下，酚醛树脂中的羟甲基与聚乙烯醇缩醛中的羟基缩合，形成接枝嵌段共聚物，进而形成体型交联结构。

聚乙烯醇缩醛的引入增加了酚醛树脂的黏结性和玻璃钢的强度。聚乙烯醇缩醛的增塑作用降低了酚醛树脂的脆性，提高了耐寒性。由于降低了酚醛树脂的浓度，减慢了固化速度，使得能够低压成形。由于改性树脂有良好的流动性，使得适于模塑成形。但是同时降低了耐热性和耐水性。聚乙烯醇缩醛改性酚醛树脂主要用作纤维增强模塑料，如山东化工厂的FX系列模塑料，扬州化工厂的351系列模塑料，常州253厂的FB系列模塑料，长春化工二厂的FB-701、FB-711等模塑料。该树脂还是一种性能很好的金属结构胶。

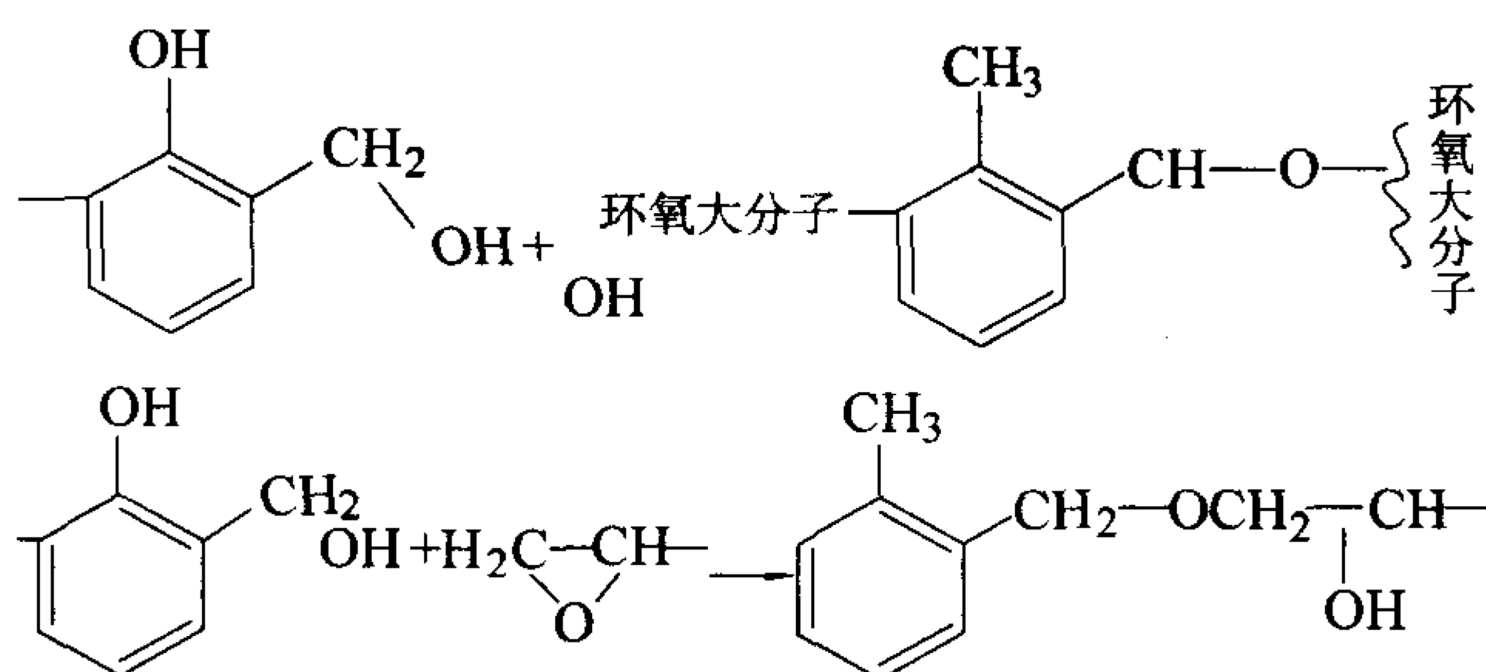
为了提高该改性树脂的耐热性和耐水性，可以加入一定量的正硅酸乙酯等有机硅单体或聚有机硅氧烷，形成缩醛-有机硅改性酚醛树脂。在预浸料烘干及热压过程中正硅酸乙酯与酚醛树脂的羟甲基以及聚乙烯醇缩醛中的羟基反应，进入树脂的交联结构。由于固化后的大分子结构中不仅引进了热稳定性高的硅氧键，并且还增加了交联密度，从而提高了固化物的耐热性。

2）环氧树脂改性酚醛树脂 环氧树脂与热固性酚醛树脂或热塑性酚醛树脂（需加促进剂）在加热固化过程中会产生交联反应而固化。从本质上讲，环氧树脂与酚醛树脂是互为改性剂和固化剂的。其主要反应如下。

酚醛树脂的酚轻基与环氧基的醚化反应如下。



酚醛树脂的羟甲基与环氧树脂的羟基及环氧基的缩合反应及开环醚化反应：



环氧树脂的引入增加了酚醛树脂的粘接性和强度，提高了耐碱性和韧性，降低了成形压力，并具有较好的耐热性。主要用作层压塑料（如玻璃布层压板3240、棒3840、管3640等）、纤维增强模塑料（如SX-506、SX-580等）以及结构胶黏剂、涂料等。

3）橡胶改性酚醛树脂　橡胶改性酚醛树脂成功地结合了酚醛树脂的热稳定性和橡胶的高弹性，从而具有柔韧性好、耐温高、黏结力强的特点。常用的橡胶有丁腈橡胶和氯丁橡胶两类。丁腈橡胶改性的效果优于氯丁橡胶。一般认为橡胶与热固性酚醛树脂之间的反应主要是在加热条件下热固性酚醛树脂能生成一种叫作邻次甲基醌的中间体，它能与橡胶中的双键反应而交联（硫化、固化）。此外，丁腈橡胶中的腈基和羟基也能与酚醛树脂的羟甲基发生反应。

4）有机硅改性酚醛树脂　有机硅单体与酚羟基的醚化反应可以改善酚醛树脂的耐热性和耐水性，得到耐高温的酚醛树脂，并可低压成形。其纤维复合材料在200℃下仍有良好的热稳定性，甚至可在260℃工作相当长时间。不同的有机硅单体或有机硅混合单体改性，可得到不同性能的改性酚醛树脂，具有广泛的可选择性和适应性。将有机硅单体和热固性酚醛树脂配制成乙醇溶液，浸渍玻璃纤维、玻璃布、石棉或碳纤维织物，再经烘干、热压制成增强塑料制品或复合材料制件，可用作航空结构材料、耐热介电材料以及火箭、导弹的耐烧蚀材料等。在浸渍、烘干及热压过程中，有机硅单体将与酚醛树脂的酚羟基和羟甲基反应，形成体型固化物。

1.4.3　共混改性

通常采用有互补性的其他聚合物对热塑性酚醛树脂进行共混改性。

（1）橡胶与热塑性酚醛树脂的共混改性　通常采用丁腈橡胶来改性热塑性酚醛树脂。先将丁腈橡胶塑炼，再与酚醛树脂及各种配合剂（填料、固化剂、润滑剂、颜料等）混合，经双辊混炼机辊压后，冷却、粉碎，即得丁腈改性热塑性酚醛模塑粉，如PF2A6-1503和PF2A6-8603模塑粉。制品具有较高的冲击韧性、电绝缘性、耐油性和耐磨性，主要用于抗振的电绝缘件，有金属嵌件的复杂制件。

（2）通用型热塑性树脂与热塑性酚醛树脂的共混改性

1）聚氯乙烯改性热塑性酚醛树脂　将聚氯乙烯、热塑性酚醛树脂与各种配合剂（填料、固化剂、润滑剂、颜料等）粉碎并混合均匀。用双辊混炼机辊压、冷却、粉碎，制成聚氯乙烯改性酚醛模塑粉，如PF2A5－5802、PF2S1－5809、PF2S1－4602模塑粉。其制品具有较好的强度、耐水、耐酸及介电性能。前两种主要用作耐腐蚀和电绝缘制件，后一种用作潜水泵轴承和密封圈。

2）聚酰胺改性热塑性酚醛树脂　先将热塑性酚醛树脂加热熔化，然后逐渐加入聚酰胺树脂至全部熔融形成均匀物料。冷却、粉碎，然后再按通常制取酚醛树脂模塑粉的方法制成聚酰胺改性热塑性酚醛模塑粉。聚酰胺的改性效果见表2.5-8。

3）聚对苯二甲酸丁二醇酯改性热塑性酚醛树脂　用聚酰胺改性热塑性酚醛树脂相同的方法制取聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）与热塑性酚醛树脂的共混改性树脂及其模塑粉。其性能与聚酰胺改性热塑性酚醛树脂相似，介电性能及耐湿性更好。改性效果见表2.5-7。

表2.5-7　酚醛树脂与改性酚醛树脂的性能比较

树脂类型	未改性酚醛树脂	聚酰胺改性酚醛树脂	PBT改性酚醛树脂	聚苯醚改性酚醛树脂
抗弯强度/MPa	174	183	178	180
冲击韧性/kJ·m^{-1}	370	450	480	500

4）聚苯醚改性热塑性酚醛树脂　采用与聚酰胺改性热塑性酚醛树脂相同的方法制备共混改性树脂及其模塑粉。其性能与聚酰胺改性热塑性酚醛树脂相似，但耐热性高于聚酰胺改性酚醛树脂。

（3）高性能热塑性树脂与热塑性酚醛树脂的共混改性

1）PES－C改性热塑性酚醛树脂　用溶液共混法制备PES－C（酚酞型聚醚砜）和热塑性酚醛树脂的共混体系胶液，浸渍纤维或织物制成预浸料，热压成形复合材料。共混树脂玻璃钢的改性效果见表2.5-8。

表2.5-8　PES－C改性热塑性酚醛树脂玻璃钢的性能

性能	测试温度	未增韧玻璃钢	增韧玻璃钢	提高率/%
含胶量/%（质量）	室温	33.2	34.3	—
断裂韧性/J·m^{-2}	室温	559	682	22.0
冲击韧性/kJ·m^{-2}	室温	94	115	22.3
抗弯强度/MPa	室温	335	365	9.0
层剪强度 τ_n/MPa	室温	29.4（100）	40.3（100）	37.1
	200℃	21.0（71.4）	35.2（87.3）	67.6
	220℃	18.2（61.9）	32.7（81.1）	79.7
	250℃	14.1（48.0）	28.6（71.0）	102.8

注：表中括号内的数字为强度保持率，%。

2）PEK-C改性YSM-S热塑性酚醛树脂　用溶液共混法制备PEK－C（酚酞型聚醚酮）和YSM－S树脂（腰果壳油改性热塑性酚醛树脂）的共混体系胶液，浸渍纤维或织物制成预浸料，热压成形复合材料。共混树脂玻璃钢的改性效果见表2.5-9。

表2.5-9　PEK－C改性热塑性酚醛树脂玻璃钢的性能

性能	测试温度	未增韧玻璃钢	增韧玻璃钢	提高率/%
断裂韧性/J·m^{-2}	室温	267	364	36.3
冲击韧性/kJ·m^{-2}	室温	113	118	4.4
拉伸强度/MPa	室温	284	286	0.7
抗弯强度/MPa	室温	371	404	8.9
弯曲模量/GPa	室温	12.8	12.5	－2.3
层剪强度 τ_n/MPa	室温	31.9（100）	40.5（100）	27.0
	100	30.3（95.0）	38.6（95.3）	27.4
	150	29.3（91.8）	38.3（94.6）	30.7
	180	29.0（90.9）	34.1（84.2）	17.6
	210	28.7（90.0）	26.5（65.4）	－7.7
	240	26.6（83.4）	25.3（62.5）	－4.9

注：表中括号内的数字为强度保持率，%。

1.4.4　新型酚醛树脂

（1）复合材料用酚醛树脂（FRP用酚醛树脂）

国内外对酚醛树脂的分子结构进行了重新设计和改性，目的是要研制出具有高活性、低黏度和低挥发性产物的新型酚醛树脂（通常为水溶性热固性酚醛树脂）及其固化体系。具体思路和措施有：

1）采用高活性单体如间苯二酚、萘酚、双酚A等，以提高树脂的活性；

2）在树脂分子中引入环氧基或不饱和双键，以增加固化速度，减少低分子挥发性产物；

3）选择合适的催化剂和合成工艺，合成出具有最佳结构的树脂大分子。例如采用高邻位合成，使树脂固化速度提高；采用多聚甲醛催化，使树脂体系能在较低温度下固化成形；

4）提高缩聚程度，增加树脂的相对分子质量（400～4000），但又要有较低的黏度；

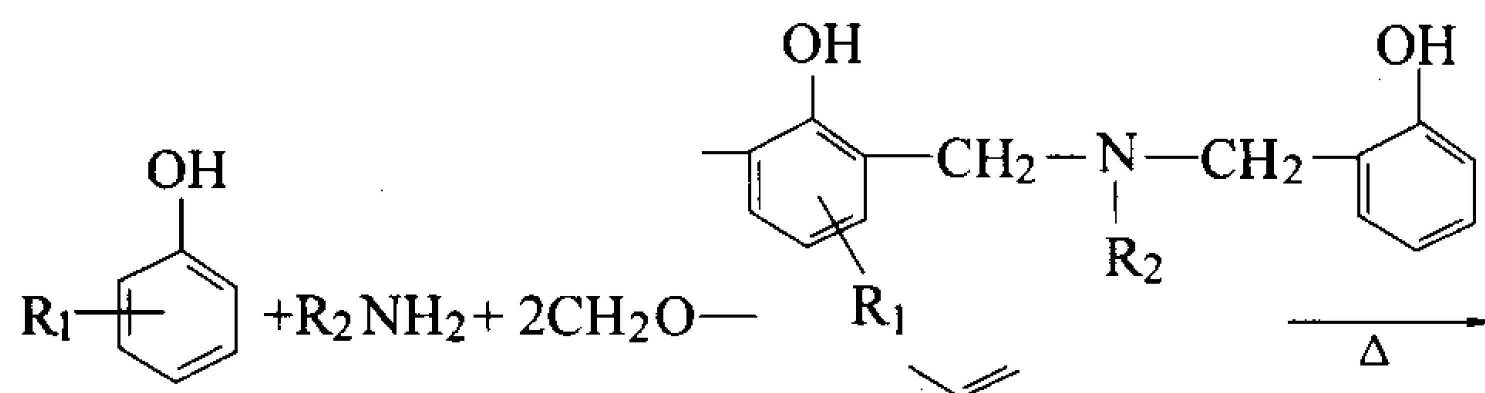
5）采用二元醇、多元醇等活性溶剂，减少低分子挥发物；

6）采用聚合物改性树脂，如采用环氧树脂、异氰酸酯、热塑性酚醛树脂等改性热固性酚醛树脂，以提高其韧性，降低孔隙率，改善工艺性。也可采用酯化、螯合化等改性方法；

7）选择合适的固化剂和固化制度。酸类固化体系已广泛应用于酚醛复合材料成形工艺中。其特点是采用了芳香羧酸等强酸类固化剂（一般用量为5%～20%，控制pH=3～5），加快了固化速度；成形周期缩短到与热塑性酚醛塑料相近；制品热刚度高，翘曲变形小；具有优良的成形工艺性和综合的使用性能。常用的酸类固化剂有：对甲苯磺酸、苯酚磺酸、磺化酚醛树脂等芳香族强磺酸、间苯二酚、有机磷酸化合物、甲苯砜酸、二甲苯砜酸、树脂砜酸等有机强酸，盐酸、硫酸、磷酸、硼酸等无机强酸及其酯类，可单独或组合使用。按照成形工艺条件选择有适当使用期、固化快、腐蚀性小的酸作固化剂。国外已有黏度不同的酸固化体系酚醛树脂供选用，例如用间苯二酚作固化剂，反应性高，在较小的pH值下可常温固化。此外，还可以用碱类固化剂如NaOH、Ba(OH)、MgO等，也可采用热固化。

（2）开环聚合酚醛树脂

开环聚合酚醛树脂是以酚类和伯胺类化合物与甲醛为原料合成出来的一系列含苯并噁嗪环状结构的中间体（低聚物）。苯并噁嗪中间体可在加热和/或催化剂（有机酸、路易斯酸或叔胺、咪唑）的作用下，发生开环自聚合生成含氮且类似酚醛树脂的网状结构，或与含活泼氢的化合物或环氧树脂和酚醛树脂等进行不产生低分子挥发物的固化反应，制得孔隙率低的固化物。苯并噁嗪的合成及开环聚合反应路线示意如下：



这种新型苯并噁嗪树脂的合成工艺简单、原料来源广泛、成本与酚醛树脂相当；其开环聚合过程无小分子物释放，固化时收缩小，加工性极佳、几乎与环氧树脂相同，适用于制备玻璃纤维或碳纤维增强复合材料，而制品高温（180℃）下的机械强度与双马型聚酰亚胺接近、有阻燃性，是酚醛树脂高性能化的新途径。

表2.5-10～表2.5-13列出了全部分产品的主要性能指标。

表2.5-10　MDAPF－EGF180级苯并噁嗪树脂基玻璃布层压板的性能

测试项目	测试性能值
外观	红棕色
含胶量（质量分数）/%	35
密度/g·cm^{-3}	1.76
弯曲强度/MPa	
常态	517
180℃	270
黏合强度/kN	6.74
体积电阻率/Ω·cm	
常态	7.3×10^{11}
浸水24 h后	1.79×10^{11}
180℃	1.4×10^{10}
表面电阻率/Ω	
常态	6.5×10^{12}
浸水24 h后	7.47×10^{10}
相对介电常数	
常态	4.50
180℃	8.86
介质损耗因数	
常态	0.012 4
180℃	0.435
燃烧性能	V－0或V－1级
氧指数	42.5

表2.5-11　ALPE155级苯并噁嗪树脂基玻璃布层压板的常规性能

测试项目	测试性能
密度/g·cm^{-3}	1.80
吸水率/%	0.4
弯曲强度/MPa	
常态	646.0
155℃	543.0
黏合强度/N	8 338
冲击韧度/kJ·m^{-2}	353
马丁耐热/℃	>244
ρ_v/Ω·m	
常态	3.54×10^{12}
155℃	1.15×10^{11}
浸水24 h后	3.40×10^{10}
ρ_s/Ω	
室温	6.34×10^{13}
155℃	7.75×10^{12}
浸水24 h后	6.50×10^{11}
介质损耗因素	
常态	0.007 6
155℃	0.061 0

表 2.5-12 粒状多苯并噁嗪中间体树脂的主要性能

测试项目	测试结果
外观（目测）	淡黄色细小颗粒状
含水量/%	1.27～2.6
游离酚（胺）/%	3.18～2.75
软化点/℃	80～90
凝胶化时间（160℃±1℃）/s	200～251
环化率/%	>70

表 2.5-13 苯并噁嗪树脂基无卤硬质覆铜板的常规性能

测试项目	测试条件	测试结果
吸水率/%	23℃/24 h	0.1
耐浸焊性/s	288℃锡浴	>400
加强耐热型/s	水蒸气 2 atm 处理 2 h 后，288℃锡浴	385
玻璃化转变温度/℃	DSC	160.8
弯曲强度/MPa	径向	630.6
	纬向	576.4
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	$x-y$ 平面内，50～160℃	58
	z 轴方向，50～160℃	286
剥离强度/$N\cdot cm^{-1}$	90°剥离	13.6
阻燃性	垂直燃烧法	94V-0

1.5 酚醛模塑料

1.5.1 酚醛模塑料组成、命名及制备

（1）酚醛模塑料的定义和组成

酚醛模塑料是由酚醛树脂与填料及其他添加剂所制成的热固性模塑材料。按其所用填料的形态可分为粉状酚醛模塑料（酚醛模塑粉、电木粉、胶木粉）和纤维状酚醛模塑料（纤维增强酚醛模塑料）。按成形工艺的特点可分为酚醛压塑料和酚醛注塑料两类。

酚醛模塑料的主要组分及其作用如下。

1）树脂　树脂是模塑料的基本组分之一，含量（质量分数）通常为 35%～55%，起着把各组成材料黏结在一起的作用。树脂性能和质量直接影响着模塑料的质量和制品的性能。可以采用热固性酚醛树脂、热塑性酚醛树脂或者它们的改性树脂。作为模塑料用的酚醛树脂的主要性能指标见表 2.5-14。

表 2.5-14 模塑料用酚醛树脂的主要性能指标

树脂类型	热固性酚醛树脂(氨催化)	热塑性酚醛树脂
滴落温度/℃	≥75	95～110
黏度(涂 4#杯,25℃)/s	15～30	35～55
凝胶时间(150℃)/s	80～120	40～60①
游离酚含量②/%	≤18	≤6
水分含量②/%	≤7	≤3

① 加入 14PHR 六次甲基四胺。
② 含量皆指质量分数。

2）填料　填料起着骨架作用和增强作用，还能降低成本。填料形态对模塑料的工艺性有很大影响。填料质量和用量对制品的力学性能、耐热性、电性能等影响很大。用于模塑料的填料应与树脂有很好的浸润性和黏结力，对树脂的固化性能影响较小，并在模塑成形及产品的使用条件下性能稳定，与树脂有互补性，来源广，价格低。填料品种的选择和用量的确定主要根据对产品性能的要求，通过试验来决定。模塑料常用的填料主要有以下几类。

纤维及其织物，如玻璃纤维、石棉、棉纤维、合成纤维、碳纤维等以及它们的织物。纤维及其织物能大大提高塑料的强度、模量、韧性、耐热性等性能。

粉状有机填料，如木粉、竹粉、棉粕等。它能改善模塑料的流动性，降低成本，并能提高制品的强度、韧性和表观质量。

粉状无机填料，如碳酸钙粉、滑石粉、云母粉、石英粉等。主要作用是提高制品的刚度、硬度、尺寸稳定性，赋于塑料以特定的功能性，如耐电弧性、减摩性、耐磨性、高频绝缘性、耐热性、阻燃性等，降低成本，并有一定的补强作用。但用量过多会降低强度，增加脆性。

3）固化剂和固化促进剂　热塑性酚醛树脂需加入固化剂。一般采用六次甲基四胺，用量为 10～14phr。还可添加固化促进剂如 MgO、CaO 等，以加快固化速度，用量为 0.5～4phr。

4）润滑剂　一般采用硬脂酸锌、硬脂酸、油酸等。

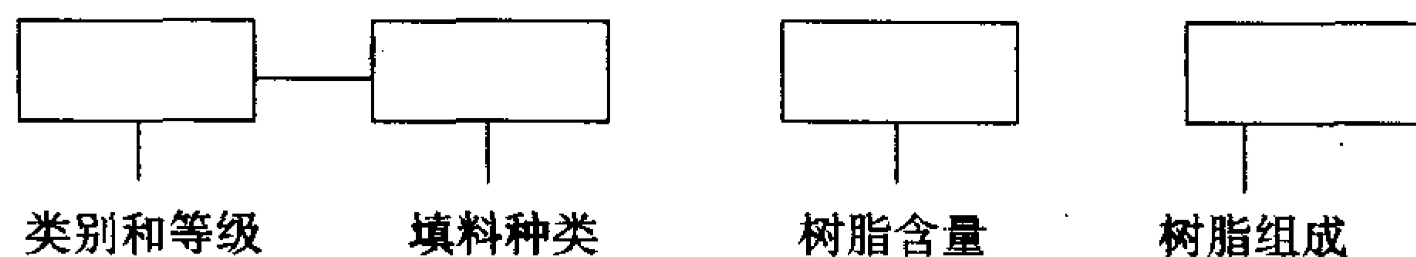
5）着色剂（颜料及染料）　常用的有苯胺黑、酞菁绿、酞菁蓝、大红粉、氧化铁红、群青、氧化铬等。

6）增塑剂　其目的是为了改善物料的可塑性和流动性。在生产注塑料时常采用。通常采用水、糠醛、二甲苯、苯乙烯等。大量加入会降低固化速度。

（2）酚醛模塑料的命名

按照国标 GB 1403—86 的规定，酚醛模塑料的命名由酚醛树脂缩写代号和型号组成。国标 GB 1844—80《塑料及树脂缩写代号》规定，一步法酚醛树脂的缩写代号为 PF1，二步法酚醛树脂的缩写代号为 PF2。

酚醛模塑料的型号由四部分组成：



1）类别和等级

① 类别　酚醛模塑料按其用途或特性分为五类，以字母表示。规定如下：

A—通用；C—耐热；D—抗冲；E—电气；S—特种。

② 等级　等级按产品规格划分，以数字表示。

③ 表示方法　类别和等级的表示方法规定如下：

A1—通用或无氨；A2—通用或无氨，改进了电性能；A3—通用，电性能高于 A2；A4—类似于 A2，改进了吸水性能；A5—类似于 A4，改进了耐酸性能；A6—通用，改进了抗冲强度；C1—耐热；C2—耐热，抗冲强度高于 C1；C3—耐热，类似于 C1，改进了电性能；C4—耐热，无石棉；C5—耐热，无石棉，改进了电性能；D1—抗冲；D2—抗冲，抗冲强度高于 D1；D3—抗冲，抗冲强度高于 D2；D4—抗冲，抗冲强度高于 D3；E1—低介质损耗；E2—低介质损耗，改进了吸水性能；E3—低介质损耗，抗冲强度高于 E2；E4—低介质损耗，介电强度高于 E3；

E5—低介质损耗，类似于 E2，改进了抗冲强度；S1—特种，耐磨。

2）填料种类以数字表示　见表 2.5-15。

表 2.5-15 填料种类的符号

填料种类	符号	填料种类	符号
木（竹）粉	1	木粉与矿物	6
石英	2	矿物与矿物	7
云母	3	纤维	8
石棉	4	其他	9
高岭土	5		

注：1. 含两种填料的产品，一般以复合填料的符号（6或7）表示，若其中某种填料的质量占填料总质量的60%以上时，则应以该种填料的符号表示。
2. 含有三种或三种以上填料的产品，一般以复合填料的符号（6或7）表示，若其中某种填料的质量占填料总质量的50%以上时，则应以该种填料的符号表示。

3）树脂含量以数字表示 见表2.5-16。

表 2.5-16 树脂含量的符号

树脂含量① /%	符号	树脂含量① /%	符号	树脂含量① /%	符号
≤30	1	>40～45	4	>55～60	7
>30～35	2	>45～50	5	>60～65	8
>35～40	3	>50～55	6	>65	9

① 质量分数。

4）树脂组成以数字表示 见表2.5-17。

表 2.5-17 树脂组成的符号

树脂组成	符号	树脂组成	符号
苯酚、甲醛	1	苯酚、苯胺、甲醛	01
工业酚、甲醛	2	聚氯乙烯、苯酚、甲醛	02
苯酚、工业酚、甲醛	3	丁腈橡胶、苯酚、甲醛	03
苯酚、二甲酚、甲醛	4	聚酰胺、苯酚、甲醛	04
苯酚、甲酚、甲醛	5	苯乙烯、苯酚、甲醛	05
苯酚、杂酚、甲醛	6	二甲苯、苯酚、甲醛	06
苯酚、糠醛	7	三聚氰胺、苯酚、甲醛	07
酚、甲醛、糠醛	8	聚乙烯醇缩醛、苯酚、甲醛	08

5）注射成形酚醛模塑料，在型号后加以尾注“J”

（3）酚模塑粉的制造方法

1）干法 多用于热塑性酚醛模塑粉的制造。干法生产效率高，质量稳定，成本低。但生产环境脏，粉尘大。我国多用此法生产。生产工艺过程包括：

① 原材料准备 树脂、固化剂及其他添加剂的粉碎、过筛、干燥、称量等；

② 各组分的混合；

③ 混合物的热炼 可采用双辊混炼机辊压法，或双阶式螺杆挤出机连续挤出法；

④ 辊压料片的迅速冷却、破碎成细粒；或挤出料的造粒、冷却；

⑤ 并批、磁选、包装。

2）湿法 多用于热固性酚醛模塑料的制造。湿法生产质量高，生产环境粉尘少，但成本高。生产工艺过程为：树脂溶液或乳液的配制，树脂及添加剂在Z型捏合机中混合均匀，将混合料在真空箱中烘干，除去溶剂，将烘干料破碎成细粒，并批，磁选，包装。

（4）纤维增强酚醛模塑料的制造方法

纤维增强酚醛模塑料的制造方法主要有预混法、预浸法和浸毡法三种。

1）预混法 先将纤维切短成15～50 mm长，然后与树脂溶液用手工或在双Z浆式捏合机中浸润、混合均匀，撕松，干燥即可。其特点是纤维较松散而不定向，纤维强度损失较大，均匀性差，比容大。

2）预浸法 将纤维束通过胶槽浸胶，烘干，切短即可。其特点是模塑料呈束状，比较紧密，比容小，能按受力状态铺设，制备过程中纤维强度损失小。但流动性和浸润程度差。

3）浸毡法 工艺过程与预浸法大体相同。区别在于先将纤维短切并均匀地铺洒在玻璃底布上，再加面布，然后使夹层浸胶，烘干即得模塑料。其特点是模塑料呈毡片状，性能介于以上二法产品之间。适用于形状简单、厚度变化不大的薄壁大型制品。

（5）酚醛模塑料的成形方法

酚醛模塑料的成形方法有模压成形、传递成形及注射成形等。

1.5.2 酚醛模塑粉

1）酚醛模塑粉的类别、牌号、性能特点及主要用途见表2.5-18。

表 2.5-18 酚醛模塑粉的类别、牌号、性能特点及主要用途

类别	牌号	性能特点	主要用途
通用A	PF2A1－131，PF2A1－132，PF2A1－133，PF2A1－136，PF2A1－137，PF2A1－138	可塑性和成形加工性良好，适宜于压塑成形	通用，用于制造日用品，文教用品，如瓶盖、纽扣等
	PF2A2－131，PF2A2－133	改进了电性能。物理力学性能、电绝缘性能及化学稳定性均好。适宜于压塑成形	用于制造日用电器的绝缘结构件
	PF2A2－141，PF2A2－151		用于制造低压电器的绝缘结构件、纺织机械零件
	PF2A3－1501，PF2A3－165	物理力学性能、电绝缘性能良好。电性能高于PF2A2。适宜于压塑和传递模塑成形	用于制造电绝缘性能要求较高的电信、仪表和交通电器的绝缘结构件、汽车电器的绝缘结构件
	PF2A4－161	类似于PF2A2，改进了吸水性能。防霉性、耐湿性、力学性能、电绝缘性能均好。适宜于压塑和传递模塑成形	用于制造湿热地区使用的低压电器和仪表的绝缘结构件

续表 2.5-18

类别	牌号	性能特点	主要用途
通用 A	PF2A5－5802	类似于 PF2A4，改进了耐酸性能。耐水性、电绝缘性能、接写性能均好。适宜于压塑和传递模塑成形	用于制造受酸和水蒸气侵蚀的仪表，低压电器和蓄电池的绝缘结构件，以及卫生医疗器件
	PF2A6－1503，PF2A6－9603	改进了冲击性能，冲击性能、耐油性、耐磨性及电绝缘性能优良。适宜于压塑成形	用于制造受振动的低压电器和仪表的绝缘结构件及带金属嵌件的产品
	PF1A2－1501	无氨、物理力学性能、电绝缘性能良好。适宜于压塑和传递模塑成形	用于制造要求在长期使用过程中不放出氨的工业产品和机电、电信及仪表的绝缘结构件
耐热 C	PF2C3－431，PF2C3－631	耐热性、耐水性、电绝缘性均好。适宜于压塑和传递模塑成形	用于制造在高温、湿热条件下使用的低压电器绝缘件及电热仪器产品
	PF2C4－631	无石棉。耐热性、耐水性、电绝缘性均好。适宜于压塑和传递模塑成形	
电气 E	PF2E2－3301	低介电损耗。改进了吸水性。高频绝缘性能、耐热性及耐水性均好。适宜与压塑成形	用于制造高频无线电绝缘零件、高压电器零件、电子管座、电容器等
	PF2E3－7301	低介电损耗。冲击韧性高于 PF2E2。高频绝缘性能、耐热性及耐水性均好。适宜于压塑成形	
	PF2E4－2304	低接点损耗。介电强度高于 PF2E2，高频绝缘性能及耐热性优良，防潮、防霉。适宜于压塑和传递模塑成形	用于制造在湿度大、频率高、电压高的条件下工作的机电、电信、仪表、电工产品的绝缘结构件
	PF2E5－2301	低介电损耗。冲击韧性高于 PF2E3，高频绝缘性能、耐热性及耐水性均好。适宜于压塑成形	用于制造高频无线电绝缘零件，高压电器零件、电子管座、电容器等
特种 S	PF2S1－441，PF2S1－4602，PF2S1－5802	机械强度和耐磨性好。适宜于压塑成形	用于制造轴承、密封圈等耐磨零件、煤气表具零件等
	PF2S2－1402	有良好的耐磨和抗静电性。适宜于压塑成形	用于制造落纱槽筒、机械密封环等耐磨零件
通用 A	PF2AS－151J，PF2A2－161J，PF2A4－151J，PF2A4－161J，PF2A4－1606J	物理力学性能及电绝缘性能优良。适宜于注射成形	用于制造电器、仪表的绝缘结构件
耐热 C	PF2C3－431J	耐热性好。适宜于注射成形	用于制造耐热性要求较高的低压电器绝缘件
	SP2201J，SP2202J	采用螺杆挤出造粒工艺制造。适宜于注射成形	用于制造低压电器和仪表的绝缘结构件

2）酚醛模塑粉的技术性能指标　按 GB 1404－86 规定，列于表 2.5-19。

表 2.5-19　酚醛模塑粉的技术指标（GB 1404－1986）

序号	性能	指标												
		通用 A							耐热 C		电气 E			
		PF2 A1	PF2 A2	PF2 A3	PF2 A4	PF2 A5	PF2 A6	PF1 A2	PF2 C3	PF2 C4	PF2 E2	PF2 E3	PF2 E4	PF2 E5
A	对模塑料测试的性能													
1	体积系数≤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
2	流动性[①]													
B	对试样测试的性能													
1	弯曲强度/MPa≥	70	70	70	70	70	60	60	60	50	45	50	80	70
2	冲击韧度（缺口）/$kJ \cdot m^{-2}$≥	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.8	2.0	1.0	1.0	1.3	1.5	1.5

续表 2.5-19

序号	性能	指标												
		通用 A							耐热 C		电气 E			
		PF2 A1	PF2 A2	PF2 A3	PF2 A4	PF2 A5	PF2 A6	PF1 A2	PF2 C3	PF2 C4	PF2 E2	PF2 E3	PF2 E4	PF2 E5
3	热变形温度/℃≥	140	140	120	140	140	140	120	155	150	140	140	120	140
4	耐炽热	—	—	—	—	—	—	—	②		—	—	—	—
5	绝缘电阻/Ω≥	—	10^{8}	10^{10}	10^{9}	10^{9}	10^{8}	10^{10}	10^{8}	10^{8}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}
6	介电强度（90℃）/MV·m^{-1}≥	—	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.0	2.0	5.8	5.8	7.0	5.8
7	介质损耗因数（1 MHz）≤	—	0.1	0.08	0.1	—	—	0.08	—	—	0.02	0.02	0.02	0.02
8	耐漏电痕迹/V≥	—	—	—	—	—	—	—	175	—	175	175	175	175
9	游离氨/%≤	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—
10	收缩率/%	供需双方商定												
11	吸水性/mg≤	60	50	50	40	40	50	50	40	30	15	15	10	15
12	吸酸率/%≤	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—

① 流动性指标和试验方法由供需双方商定。
② 3 min 后使炽热棒离开试样，在 30 s 内试样上不应有可见的火焰。

1.6 酚醛层压塑料

层压塑料是用树脂胶液浸渍玻璃布、棉布、绝缘纸等片状增强或填充材料，干燥后再经层压、卷压或模压工艺热压固化成形的层压板、层压管或层压棒等制品。酚醛层压塑料具有良好的电绝缘性能、力学性能、耐热及耐腐蚀性能。已广泛用于机电、电器等领域，成为电工绝缘材料中必不可少的一大类产品。布质层压板更具有冲击韧性、抗弯强度、抗扭转能力和吸振能力高的优点，可承受较大的振动载荷。已用作航空结构材料以及机械制造工业中的齿轮、带轮、垫圈、轴承等零件。

在层压板的一面或两面复合电解铜箔一张或各一张可制成一类特殊的层压塑料，即覆铜箔层压板。主要用于制造印制电路。印制电路已成为电子工业发展中不可缺少的材料之一。广泛用于收录机、电视机、电子计算机及电子、电信设备中。

1）酚醛层压塑料名称的型号及特性　列于表 2.5-20。

表 2.5-20　酚醛层压塑料的名称、型号及特性（国家标准）

名称	型号	特性
酚醛层压纸板 （UDC 678.072－419 ：621.315.616 GB 5129.1－85）	PFCP1	机械用，比其他纸板力学性能高，正常湿度下介电性能差
	PFCP2	工频高压用，油中电气强度高，正常湿度下介电性能好
	PFCP3	电气和机械用，正常湿度下，介电性能好
	PFCP4	电气和电子用，高湿度下介电性能稳定
	PFCP5	同 PFCP4 板，且耐燃烧性好
	PFCP6	电气和机械用，高湿下介电性能好
	PFCP7	同 PFCP1 板，但在较低湿度下冲剪性好
酚醛层压纸板 （UDC 678.072－419 ：621.315.616 GB 5129.3－85）	PFCC1	机械用（粗布），力学性能好
	PFCC2	机械和电气用（粗布）
	PFCC3	机械用（细布），适于作小零部件
	PFCC4	机械和电气用（细布），适于作小零部件
酚醛层压玻璃布板 （GB 5129.4－85）	PFGC1	
印制电路用覆铜箔酚醛纸层压板 （UDC 621.315.616 ：621.3.049.75 GB 4723－84）	CPFCP－01	高电性能，热冲孔性
	CPFCP－02	高电性能，冷冲孔性
	CPFCP－03	经济型，一般电性能，热冲孔性
	CPFCP－04	经济型，一般电性能，冷冲孔性
	CPFCP－05	高电性能，自熄性，热冲孔性
	CPFCP－06	高电性能，自熄性，冷冲孔性
	CPFCP－07	一般电性能，自熄性，热冲孔性
	CPFCP－08	一般电性能，自熄性，冷冲孔性

续表 2.5-20

名称	型号	特性
酚醛压层纸管 (UDC 678.072-46 : 621.315.616 GB 5131.1-85)	3527	好的机械加工性，干燥状态介电性能好
	3528	良好的机械加工性，高湿度下介电性能好，耐湿性较好
	3529	介电性能和耐湿性比 3528 好
酚醛布棒 (UDC 678.072-42 : 621.315.616 GB 5133-85)	3722	机械用（粗布）
	3723	机械和电气用（粗布）
	3724	机械用（细布）可精密加工
	3725	机械和电气用（细布），可精密加工

2）酚醛层压塑料的技术指标　酚醛层压塑料的相关技术标准有：GB 4723-84 印制电路用覆铜箔酚醛纸层压板；GB 5129.1-85 酚醛层压纸板；GB 5129.3-85 酚醛层压布板；GB 5129.4-85 酚醛层压玻璃布板；GB 5131.1-85 酚醛层压纸管；GB 5133-85 层压棒。

1.7　酚醛复合材料

目前已研制出一系列性能优异的复合材料用的新型酚醛树脂及其相应的固化体系。它不仅改进了传统的酚醛模压、层压和缠绕工艺及产品性能，而且还可以将酚醛树脂用于手糊。喷射、拉挤和 SMC/BMC 工艺，丰富了酚醛复合材料的品种，提高了酚醛复合材料的性能，扩大了酚醛复合材料的应用领域。

复合材料用酚醛树脂固化体系的特点　其主要特点为：活性高，固化快；黏度低，但含固量和相对分子质量较高；易于浸渍增强材料；固化过程中不产生或很少产生低分子挥发物；不含发烟物质；不降低耐热性和阻燃性。

FRP 用的酚醛树脂多为水溶性甲阶树脂，其固化剂多为强酸（一般用量为 5~20phr）。目前还存在树脂体系与玻璃纤维的匹配问题，正从玻璃纤维表面处理剂、树脂及玻璃纤维的组份着手来研制酚醛树脂专用的玻璃纤维。

各种复合材料成形工艺所用酚醛树脂的特点如下。

1）手糊成形　酚醛树脂的手糊成形工艺与不饱和聚酯相同。但应注意到温度对酚醛树脂的黏度及固化速度的影响比对不饱和聚酯更大。在低温下黏度增加很快，但固化速度极慢。冬季生产时必须对树脂和模具的温度加以控制，最好先加热到 20℃以上再进行铺层。固化剂要根据成形条件来选择。树脂与固化剂一经混合，马上就开始反应。若一次配制的量大，则反应热量大，使凝胶时间缩短，工艺性差。故应分几次配制，每次配量少一些。固化剂是强酸性物质，因此操作工具、器皿和模具不宜用金属制品，最好用塑料制品。不宜采用碳酸钙粉作填料。$Al(OH)_3$，有阻聚作用，亦应慎用。在低黏度树脂中添加熟石膏粉和黏土可以提高固化性能和阻燃性，并有触变效果。不可采用聚乙烯醇等水溶性脱模剂。固化时应严格防止与水接触，直到固化完成。最终成形温度最好在 60℃左右。手糊酚醛 FRP 制件尺寸可以很大，例如英国高速列车的司机室重达 240 kg。空中走廊的侧壁板、顶板、简易电话亭、整体卫生间等。

2）喷射成形　选用中黏度酚醛树脂（0.80~1.00 Pa·s），配以快速固化剂，并按制件尺寸大小不同变更固化剂品种及固化温度。可以在 20 min 脱模。已有酚醛树脂专用的喷射机，比不饱和聚醋用的喷射机有许多改进。对模具、设备、用具及脱模剂的要求与手糊成形相同。目前酚醛喷射成形已用于制作汽车隔热屏、机场传送带顶棚等。

3）树脂传递模塑成形（RTM 成形）　RTM 成形工艺是综合性能优异的成形工艺之一。它不仅设备比较简单，而且制品的可设计性、可方向性增强上都有其独特的优点，还可以改善脏、乱、差的作业环境，适用于中小批量多品种构件的成形。RTM 成形所用的酚醛树脂黏度低（0.24~0.40 Pa·s），以保证树脂能够快速浸透纤维，并减少对纤维的冲力。模腔内预先铺设短切毡、连续纤维毡或其他各种特殊形状的纤维编织物，作为 RTM 制品的增强材料。应注意的是，毡上的黏接剂应不易溶于酚醛树脂体系，保证毡能相对固定于模腔内而不至于被树脂冲散，失去增强的方向性。应视制件尺寸大小选择不同反应速度的固化剂。通常 RTM 酚醛树脂的固化速度比手糊成形快。因此要求树脂在模具的拐角处即使形成富树脂区，固化后也不出现裂纹。树脂的黏度比手糊的高。注射时应加热，并可加速固化。若用填料时，要求填料的流动性好。对模具、设备、用具及脱模剂的要求，与手糊成形相同。酚醛 RTM 制品的种类繁多，如导弹鼻锥、油井管活塞及汽车用部件等。

4）模压成形　模压成形是酚醛塑料的传统成形工艺。采用高活性的新型酚醛树脂可以大大改进其工艺性能。一般采用较高黏度的酚醛树脂，加入固化促进剂，可用于低压、低温（≤70℃）成形。成形周期不超过 90 s。国外大量用于生产火车、汽车上的椅架、窗框以及与高密度酚醛泡沫塑料制成夹层制品。

5）板材连续成形　采用机组连续生产板材（波形瓦、平板等），不仅效率高，质量好，而且品种多。酚醛树脂板材连续成形工艺与不饱和聚酯基本相同。选用黏度低、浸润性好的酚醛树脂及快速固化体系，载膜以聚酯薄膜较好，尼龙薄膜不易分离。应注意树脂体系与玻璃纤维的匹配性。

6）缠绕成形　以往酚醛树脂缠绕成形一直存在一些技术问题，如树脂中含有大量稀释剂。在缠绕过程中需用热气流冲刷，挥发掉稀释剂及其他低分子物；固化反应慢，且缩合水比较多，影响产品性能。目前国外采用热塑性酚醛树脂与另外一种反应性树脂混合使用。如将线型酚醛树脂熔化后，与环氧树脂（含催化剂）混合，树脂糊黏度应便于缠绕成形。其工艺特点是反应中无低分子挥发物生成，制品致密，保持优异的耐热性能。酚醛缠绕成形用于生产火箭发动机推进器蒙皮，不仅提高了耐热性，而且使高能量火箭推进剂得以应用，减轻了火箭质量，增加了射程。

7）拉挤成形　拉挤成形制品的力学性能（尤其在拉挤方向上）优异，价格低，是一种很好的耐腐蚀结构材料和轻质结构材料，用途广泛。由于传统酚醛树脂黏度大，活性低、挥发分大、不能用于高速连续生产的拉挤成形工艺，因此研制拉挤成形用的酚醛树脂成为国内外应用研究的重点之一。通过对其分子结构的重新设计，拉挤成形用酚醛树脂具有以下特点：活性大，固化速度快，浸润性好，缩聚度大，平均相对分子质量为 400~1 000，室温黏度为 3.0~5.0 Pa·s。采用活性稀释剂及高聚物改性。为满足工艺需要，一般在拉挤前对树脂进行预处理来提高交联度，即在 70~100℃下将树脂与催化剂、活性稀释剂、偶联剂连续搅拌，提高交联度。混入填料，使其室温黏度达 12.0~15.0 Pa·s。此外，浸渍槽的胶液温度需随拉挤速度、制品尺寸和形状、纤维种类

及用量等因素的变化作适当调整。这种改性酚醛树脂固化时仍产生副产物缩合水，但释放量比传统酚醛树脂少得多。因此酚醛树脂拉挤工艺与不饱和聚酯拉挤工艺有所不同：一是拉挤过程中采用多段预热方法；二是拉挤模具末端温度高，以提高固化度。还需进行后固化处理，以达到最佳性能。后固化条件为100℃/12 h或200℃/1~2 h。需要注意的是树脂糊挤出过程中与金属的吸附作用会影响制品的质量。树脂体系为中性或弱酸性时，能降低吸附力，减小摩擦系数。酚醛拉挤成形为酚醛树脂的应用开辟了更广阔的市场。尤其是防火板材已大量用于建筑、航空、船舶、车辆以及矿山等领域。

8）SMC/BMC　酚醛SMC（片状模塑料）、BMC（散状模塑料）是酚醛FRP工艺中又一引人注目、具有广阔发展前途的工艺。SMC、BMC用的酚醛树脂黏度低（32℃时仅0.7 Pa·s），存放安全性好，活性高，浸渍性好，在加热条件下固化。酚醛SMC、BMC由甲阶酚醛树脂、催化剂、增稠剂、碱金属氢氧化物（碱固化）或酸类（酸固化）、偶联剂、填料（碳酸钙粉、滑石粉等）、添加剂（低收缩剂等）及增强材料（玻璃纤维、碳纤维等）组成。其模压工艺及装备与不饱和聚酯的基本相同。仅需对工艺参数作适当调整。但用酸固化时，需用耐酸金属模具，最好镀铬。酚醛SMC、BMC在固化过程中会产生缩合水。因此要有排气工序，即首先低压合模（4 MPa/20 s），卸压后再合模至规定压力。

酚醛SMC的技术关键在于酚醛SMC的增稠、储存及固化反应程度。具体操作中将黏度低的树脂糊经加热、辊压使之很好地浸润纤维，得到的片材在加热或在增稠剂作用下迅速熟化至手触干燥状态。片材使用期为30~60天。成形压力3.5~10 MPa，成形温度140~170℃，合模后排一次气，单位厚度成形时间20~70 s/mm。酚醛SMC、BMC已用来制作汽车的外部装饰件、管道阀、前挡板、底盘绝热罩及座椅等。

1.8　国内生产企业

常熟东南塑料有限公司，武汉力发化工有限责任公司、莱州恒力达化工有限公司，济南圣泉海天斯化工有限公司、吴县市黄桥酚醛树脂厂、瑞安利光树脂厂等。

2　氨基树脂及其塑料

2.1　氨基树脂的合成

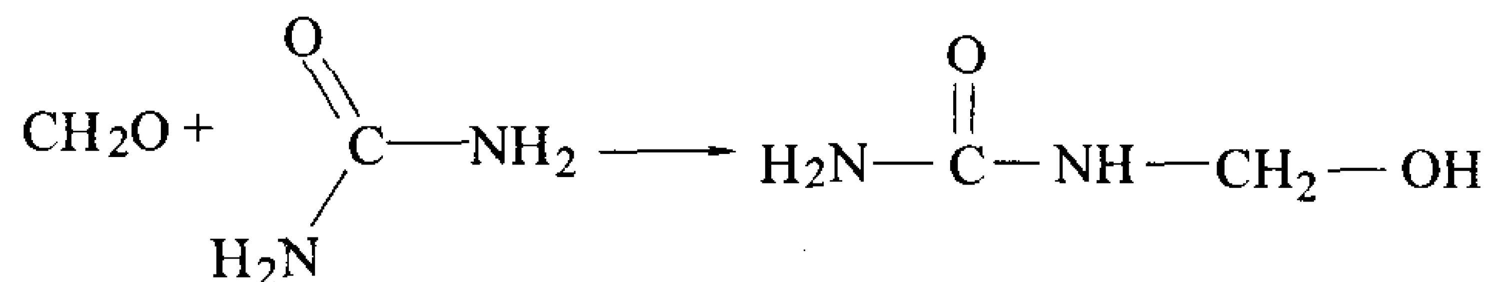
氨基树脂的主要原材料为尿素、三聚氰胺、苯胺和甲醛，其结构和性状见表2.5-21。

表2.5-21　氨基树脂的主要原材料

名称	结构式	性状	熔融温度/℃	沸点/℃
脲	NH_2—(CO)—NH_2	无色针状或白色棱形晶体，溶于水，呈弱碱性	132.6	
三聚氰胺	2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪（H_2N、NH_2、H_2N取代的三嗪环）	白色粉状结晶，依不同的制备方法晶体呈现针形或棱形，弱碱性比脲碱性强	354	
苯胺	C_6H_5（NH_2）	白色液状液体，暴露于空气中或日光下呈棕色，溶于大多数有机溶剂，呈弱碱性，毒性大，稍溶于水	-6.2	184.4
甲醛	HCHO	无色气体，有特殊气味，对人眼鼻有刺激作用	-92	-19.5

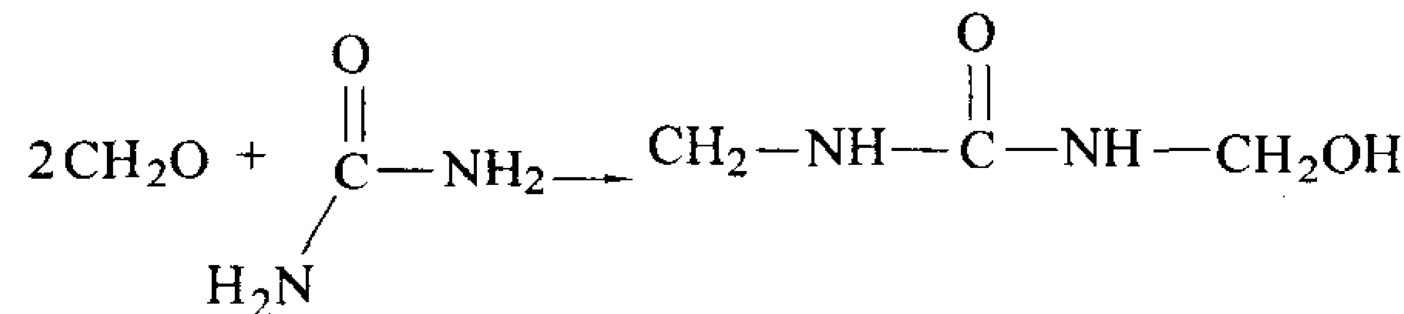
2.1.1　脲醛树脂的合成

尿素和甲醛（一般均使用质量分数为37%的水溶液），按尿素:甲醛（摩尔比）为1:1或1:2时，如果在酸性介质中（pH<5）进行缩聚反应，则生成无定形且不透明非树脂状产物，如亚甲基脲、亚甲基脲二聚体等。pH值越小，生成的这类不溶物越多。尿素和甲醛反应如下：

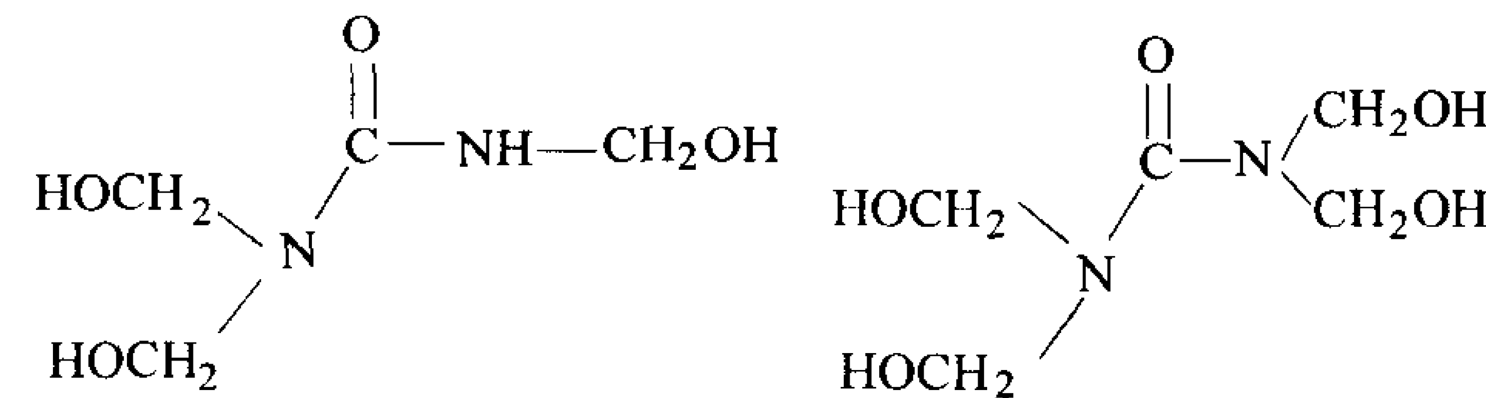


如果在碱性介质中（pH=11~13）进行缩聚反应，尿素:甲醛（摩尔比）为1:1时，可以生成羟甲基脲，但此缩聚反应同时也受反应温度的影响。

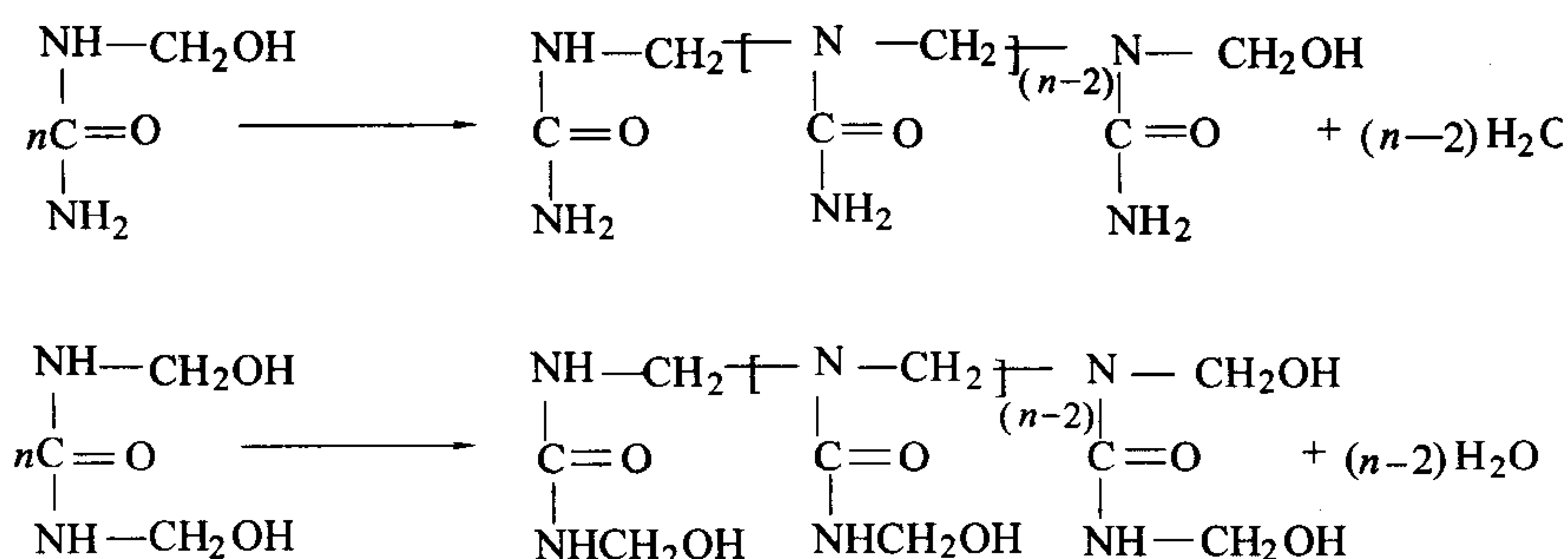
如果在中性介质中进行缩聚反应，温度为20~30℃时，尿素:甲醛（摩尔比）为1:2时，生成物为二羟甲基脲。反应式如下：



一羟甲基脲和二羟甲基脲都是晶体，均溶于水，并能从反应体系中分离出来。如果增加甲醛的用量，能否获得下列产品：



经试验证明，由于位阻效应，四羟基甲基脲根本不存在，三羟基甲基脲也很少。所以甲醛的用量再增大，也只能制得一羟基甲基脲和二羟基甲基脲。脲醛树脂就是由于一羟基甲基脲或二羟基甲基脲之间进一步缩聚而成的。



工业上就是利用上述反应生成的混合物，其中当然也有少量三羟基甲醛脲。由此可见，氨基树脂是由尿素和甲醛加成反应生成羟甲脲衍生物，再通过羟甲基间或胺基缩合而成。

生产实践证明，反应釜温度低于100℃时，在中性弱碱性或弱酸性介质中进行上述反应，可以生成水溶性的脲醛树脂。

综上所述，影响脲醛树脂合成反应的主要因素有尿素与甲醛的摩尔比、反应介质的 pH 值和反应温度等。具体条件参见表 2.5-22。

表 2.5-22 不同用途脲醛树脂反应条件比较

用途	尿素:甲醛（摩尔）	反应介质 pH	反应时间 /h	反应温度 /℃
模压树脂	1:（1.5～1.6）	8	1.0～1.5	60
泡沫塑料	1:（1.8～1.9）	8～9	2.0～2.5	90～100
层压塑料	1:（1.5～2.0）	5～6	1.0～1.5	70～90

在生产模压用脲醛树脂时，为了浸渍填料的方便，又确保在较长的生产周期以及进行干燥热处理之后，树脂仍保持合适的流动性，要求在较低温度下，生产缩聚度低的羟甲基脲衍生物。

制备缩聚度低的羟甲基脲衍生物的方法是：根据配比先把37%的甲醛水溶液加进反应釜中，在一定的升温速度和时间内，加热至35℃左右，在一定的搅拌速度下，加入尿素含量为15%的六亚甲基四胺。调节反应介质为弱碱性，pH 值为8较好。加完后连续搅拌20～25 min，再按配方加入其余的尿素。待尿素全部溶解后，再加入尿素量的0.39%～0.54%的草酸以及0.33%～0.54%的草酸乙酯，此时开始尿素与甲醛的加成反应，此反应为放热反应，表现为反应体系温度上升，一般保持在60℃左右。反应体系呈弱酸性，pH 值为5～6。大约经过1～1.5 h 即可生成羟甲基脲的水溶液。当抽样检测其反应体系中游离甲醛含量为14%～20%时，即可停止反应。将生成的树脂放出，冷却至室温后澄清、过滤、待用。

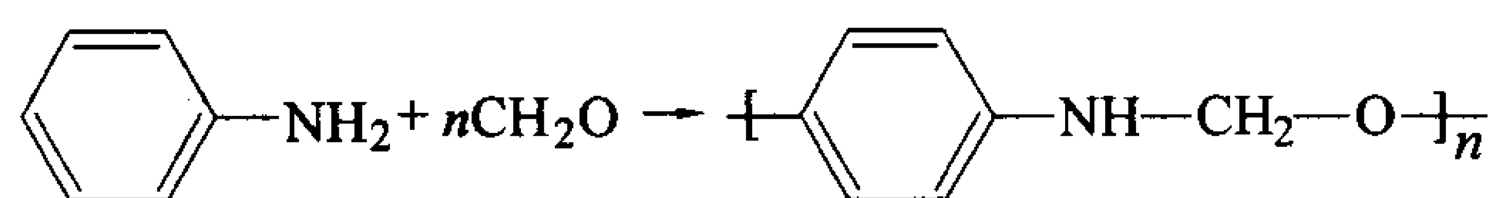
2.1.2 三聚氰胺甲醛树脂的合成

与脲醛树脂形成的反应机理相似，三聚氰胺（Melamine，简称 M）与甲醛的反应，生成羟甲基三聚氰胺多元的混合物体系，再经缩聚反应放出水分子和甲醛而成为三聚氰胺甲醛树脂，简称 MF 树脂。

三聚氰胺甲醛树脂的制备工艺如下：按配方将质量分数37%的甲醛水溶液加入反应釜中，再加入一定量的水稀释，再用六亚甲基四胺调节反应体系的 pH 值至中性（pH = 7）以一定升温速度，升温至60℃，反应体系停止加热，这时 —NH_2 与 CH_2O 发生放热反应，反应体系自动升温并保持在80℃左右，反应进行1.5～2 h，待反应体系中，溶液变透明之后停止反应。再加入一定量的三乙醇胺和水，搅拌5～10 min，即制成三聚氰胺甲醛树脂。这种树脂溶液不稳定，使用期（pollife）短，应立即用于制备塑料。

2.1.3 其他氨基树脂合成

1）苯胺甲醛树脂的合成　苯胺与甲醛在酸性介质中进行反应，然后在碱性介质中进行中和，可制得苯胺甲醛（AF）树脂。



当物质的量之比苯胺:甲醛 = 1:（1～1.5）时，合成的 AF 树脂适合于制备模压塑料；当苯胺：甲醛⩽1时，合成的树脂适合于制备层压塑料。

2）脲三聚氰胺甲醛树脂的合成　将尿素、三聚氰胺和甲醛水溶液及稳定剂、酸度调节剂等加入反应釜中，在50～70℃常压下反应1～2 h。

2.2 脲醛塑料

2.2.1 结构

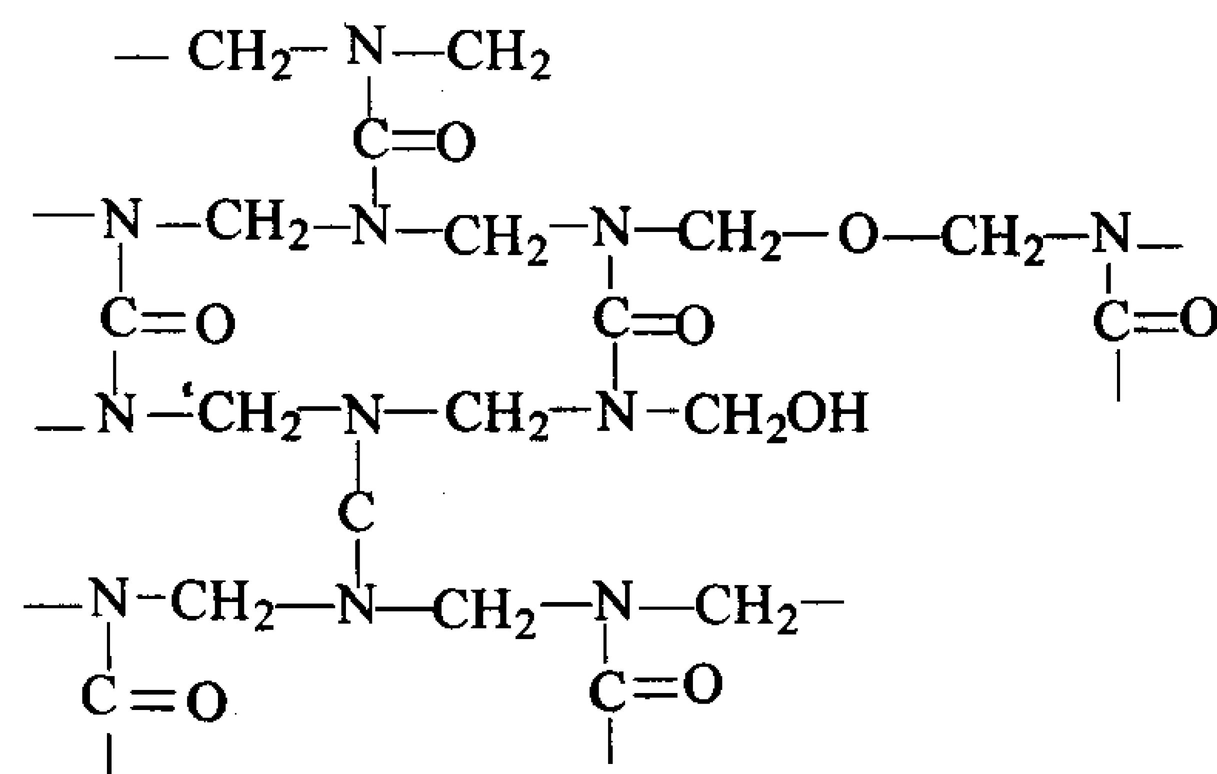
中文名　脲醛塑料

英文名　urea formaldehyde plastics

缩　写　UF

结构式 $\mathrm{-\!\!\left(CH_2NH-CO-NH\right)\!\!-_n\ \left(CH_2-\overset{\wr}{N}-CO-NH\right)_m}$

实际上，脲醛树脂是一个无规律的复杂结构，其特性是在加热、加压或者催化剂作用下，很快转变成三维结构：



经大量研究证明，固化后的脲醛树脂分子之间交联数目并不大，因为固化后的树脂受热水和酸溶液作用时很不稳定；在隔绝空气条件下加热时，该树脂降解且含碳量很低，均说明该树脂交联度不大，基本上属于线型结构。

将合成的脲醛树脂水溶液加入捏合机中，再加入 α-纤维素浆粕，在60℃±2℃条件下捏合1 h，然后在80～90℃烘干、冷却、粉碎。再经球磨机加入所需要的着色剂和各种配合助剂，过筛后即制成脲醛塑料。

2.2.2 脲醛塑料的性能

1）模塑料为无臭、无味、无色（一般为白色）半透明

粉料；

2）模塑制品硬度大，抗冲强度低，难燃，有自熄性，防霉性、耐电弧性优；

3）耐侯性、耐热性差，使用温度小于60℃；

4）耐油、耐溶剂性好，但不耐酸、碱和热水；

5）与 α-纤维素等填料黏结性强，着色性好，固化速度快，价格便宜。

脲醛树脂的主要优点之一是在固化前是水溶性的，并且能同其他许多种材料一起使用。脲醛树脂无色，且耐溶剂性能好，硬度高，耐热性好，成本低。脲醛树脂的缺点之一是在固化过程中或在某种情况下能放出甲醛；脲醛树脂制造的产品在户外使用时耐候性差等。

脲醛模塑料阻燃性符合 UL-94 V-O 级，耐漏痕迹性达600 V，耐电弧 80 s 以上。脲醛模塑料的性能见表 2.5-23。

表 2.5-23　脲醛模塑料的性能

项目	A1 脲醛模塑料				A2
	一级品		二级品		半透明脲醛模塑料
	粉状	粉粒状	粉状	粉粒状	
外观	成形制品应表面光滑，色泽鲜艳均匀，容许有一定的杂色点，其分布在直径 100 mm 圆板两面的表上，直径 0.3～0.5 mm 的不超过 2 点，直径 0.3 mm 以下的不超过 15 点		成形制品应表面光滑，容许有一定的杂色点，其分布在直径 100 mm 圆板两面的表面上，直径 0.5～1 mm 的不超过 2 点，直径 0.3～0.5mm 的不超过 30 点		成形制品应表面光滑，容许有一定的杂色点，其分布在直径 100 mm 圆板两面的表面上，直径 0.3～0.5 mm 的不超过 2 点，直径 0.3 mm 的不超过 15 点
耐沸水性	直径 100 左右的圆板在沸水中煮 30 min 立即取出检查，表面无糊烂现象，容许有轻微褪色，表面用指甲刮后无破损，但容许有轻微皱皮				
相对密度≤	1.5		1.5		1.5
比体积/$mL \cdot g^{-1}$	3	3	3.5	2.5	3
水分及挥发物/%≤	4	4	5	5	4
吸水性/%	0.5	0.5	1	1	
收缩率/%	0.4～0.8	0.4～0.8	0.4～0.8	0.4～0.8	0.4～0.8
马丁耐热/℃≥	100	100	90	90	90
流动性（拉西格法）/mm	140～200	140～200	140～200	140～200	140～200
冲击强度/$kJ \cdot m^{-1}$	8	7	6	6	900
弯曲强度/MPa ≥	900	900	800	800	
介电强度/$kV \cdot mm^{-1}$≥	10	10			
表面电阻率/Ω≥	1×10^{11}	1×10^{11}			
体积电阻率/Ω·cm≥	1×10^{11}	1×10^{11}			

2.2.3　脲醛模塑料的成形加工

UF模塑料的成形加工方法有模压法、传递模塑法和注射成形法等。模塑料在模压成形之前要预压成毛坯，并把毛坯预热到 60～70℃后，再放入模腔内进行模压成形，最常用的预热方法是高频预热法。UF 模塑料的模压成形工艺条件见表 2.5-24。

表 2.5-24　模塑料模压成形工艺条件

UF 模塑料类型	制　　件		模塑温度/℃	单位厚度模塑时间/$s \cdot mm^{-1}$	模塑压力/MPa
A1	标准试样	圆片 ϕ100 mm ± 1 mm 厚 4 mm ± 0.2 mm	135～145	4～6	25～35
		长条 长 120 mm ± 1 mm 宽 15 mm ± 0.2 mm 厚 10 mm	135～145	8	25～35
A2	薄壁制品		140～145	30～60	25～35
	一般制品		135～145	60	25～35
	大而厚的制品		130～140	60～90	25～35

2.2.4　脲醛塑料的应用

脲醛塑料可用作纽扣、发卡、瓶盖、盒子、钟壳和餐具等日用品。以 α-纤维素作为增强材料，可用作器具外壳和各种罩具，以及对于耐水性或者电器性能要求不高的工业用品，如电插头、开关、机器手柄、仪表外壳和旋扭等。

用低相对分子质量的脲醛树脂溶液，对纸张进行浸渍，或者对纸浆纤维进行浸渍，可以提高纸张的湿润强度、拉伸强度、纸板破裂强度、耐折度、表面强度，同时改进其对印刷的适应性。

用各种改性的脲醛树脂溶液处理纺织制品，能提高纺织

制品的牢度、挺刮性、硬度、耐洗涤性以及耐日光性等功能。

2.2.5　脲醛泡沫塑料

脲醛泡沫塑料是以脲醛树脂为原料，加入表面活性剂二丁基萘磺酸钠（俗名拉开粉），在催化剂草酸或磷酸的作用下，通常是在机械搅拌过程中，让空气进入树脂溶液中使之发泡，然后固化使泡沫固定下来，形成脲醛泡沫塑料。

脲醛泡沫塑料的生产过程，包括树脂溶液的制备、发泡液（分为有酸、无酸两种情况）的制备，打泡与泡沫的制备以及泡沫体的固经和后处理等工序。脲醛泡沫塑料的配方举例见表 2.5-25。

表 2.5-25　脲醛泡沫塑料配方举例

脲醛树脂溶液配方（质量比）		
脲素	100	
甲醛（质量分数 30%）	300	
甘油（增塑剂）	20	
六亚甲基四胺	7	
发泡液配方（质量比）	有酸	无酸
二丁基萘磺酸钠（表面活性剂）	5	5
磷酸（催化剂）	7.5	
间苯二酚（稳定剂）	5	0.7
水	32.5	200

无酸发泡液仅有发泡作用，而有酸发泡液还具有固化作用。有时可采用草酸和磷酸的混合溶液作为催化剂。按上述配方将各组分投入反应釜中，经机械搅拌不断鼓入空气，并借助表面活性剂丁基萘磺酸钠降低其表面张力，使空气容易在溶液中分散，从而形成许多密集的泡孔，同时在磷酸或草酸的作用下，不断进行缩聚反应，最终生成由固－气相组成的多孔产物，即脲醛泡沫塑料。脲醛泡沫塑料为白色块状，具有闭孔结构。生产脲醛泡沫塑料的主要设备有聚合釜、发泡液配制釜和发泡机。

1）聚合釜　一般采用不锈钢内衬的反应釜，应加有锚式搅拌器，附加回流冷凝装置以及加热和冷却衬套等。

2）发泡液配制釜　开口式反应釜，应具有加热衬套和相应的温控装置等。

3）发泡机　常用的发泡机有三种，即单筒式连续发泡机、双筒式门形立式连续发泡机和双筒式卧式连续发泡机。这三种发泡机各有优缺点，其发泡性能比较见表 2.5-26。

表 2.5-26　三种发泡机的性能比较

种类	泡沫分布	树脂进口	压缩空气	容重调节方法	泡孔直径
单筒立式	不均匀	不调节	0.2 MPa	只用发泡剂及空气流量进行调节	均匀
双筒立式	均匀	可以调节	可不用	增加树脂停留时间进行调节	均匀，上下容量一致
双筒卧式	欠均匀	可以调节	少量	增加树脂停留时间进行调节	均匀，有时上下容重不一致

脲醛泡沫塑料制备工艺包括树脂溶液制备、发泡剂的配制、发泡与泡沫块的制备以及泡沫块的固化和后处理。

脲醛泡沫塑料常用于汽车、火车和轮船的夹壁隔热层，纺织工厂的隔热顶棚以及仪器电子元件厂房的保温隔热层等。

脲醛泡沫塑料生产过程中，大量使用磷酸、草酸、氢氧化钠、甲酸、间苯二酚等化工原料，大固化过程中会释放出稀酸，操作人员必须注意劳动保护，穿好工作服、耐酸围裙和胶鞋以有戴好防护眼镜和耐酸手套等，生产中因为有甲醛气体挥发，所以必须加强通风排气，发泡机使用完后或发生故障停机时，均应立即用大量自来水冲洗。脲醛泡沫塑料的物理性能见表 2.5-27。

表 2.5-27　脲醛泡沫塑料的物理性能

项目	标准
密度	≤20 kg/m³
水分	≤12%
压缩强度	当压缩至原高的 80%时不应碎裂
热导率	<0.035 W/（m·K）
阻燃性能	在氧气介质中经受住点火试验； 在 500℃±20℃时只焦化，不燃烧

2.2.6　脲醛层压塑料

以脲醛树脂水溶液浸渍片状增强材料或木屑等，再经过干燥制得浸胶料，进而把这种浸胶料以不同的方式叠合，之后放在油压机中热压，一般在 150℃，10～12 MPa 压力下，根据板材的厚度保持一定的时间，就可制成脲醛塑料层压板或木屑板等。在制备以脲醛树脂浸渍木屑而成的脲醛塑料木屑板时，脲醛树脂用量为木屑质量的 10%，加氯化铵 0.5%（质量分数）水溶液（固化剂），后者在加压时，与甲醛反应，生成氯化氢，使树脂固化：



$$4NH_4Cl + 6CH_2O \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O + 4HCl$$

木屑板的制造，目前一般用脲醛树脂代替。同时还可以制造纤维板、胶合板、玻璃布层压板等。用脲醛树脂制造层压板，不耐热水浸渍，一般可在其配方中加入适当的三聚氰胺或苯酚进行共缩聚，可以提高脲醛塑料层压板的耐水性；还可用环氧树脂、酚醛树脂、聚酯树脂对脲醛树脂适当改性，或者用三聚氰胺甲醛树脂作该层压板的表面层树脂，以提高耐水性。在提高耐水性的同时，还能耐弱酸、弱碱、油、脂肪等，但其缺点是易吸附水气，在湿度较大的情况下，易发生一定程度的翘曲。表面层用脲醛树脂或三聚氰胺甲醛树脂浸渍过的浸胶料，可与内层纸基用碱法酚醛树脂浸渍过的材料，进行混合层压在一起，可以制作建筑上的装饰板或日常使用的贴面板。

脲醛树脂层压成形物料的固体含量（质量分数）通常在 50%左右，如需浓缩，可经过真空脱水至 70%，也可以通过喷雾干燥制成粉料。通常采用的脲醛树脂层压成形条件见表 2.5-28。

表 2.5-28　脲醛树脂层压成形工艺条件

工艺条件	数据
层压压力/MPa	10～14
层压温度/℃	110～115
层压时间/min	6～10

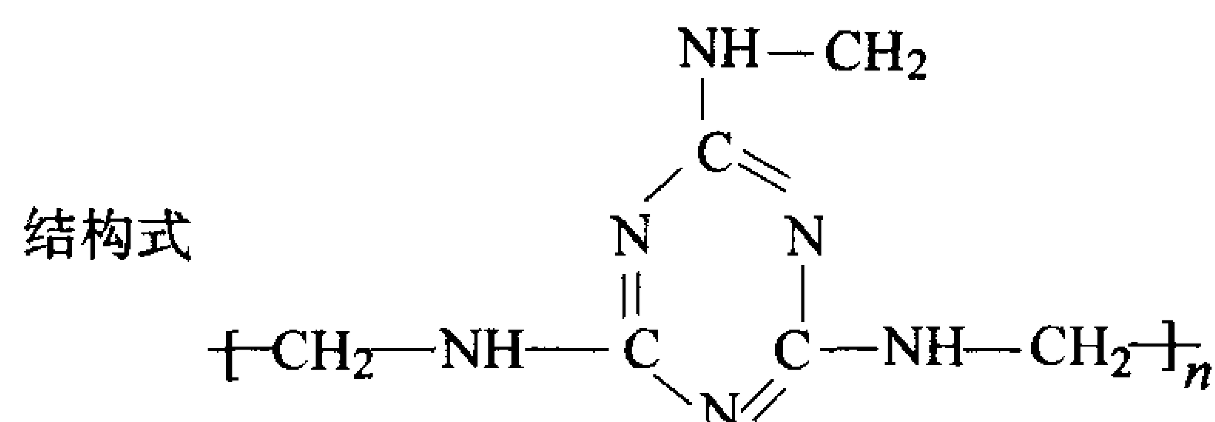
表 2.5-29 列出脲醛纸基和玻璃布层压板的性能，可供选用时比较。

表 2.5-29 脲醛纸基玻璃布基层压板性能比较

性 能	脲醛纸基层压板	脲醛玻璃布层压板
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.45~1.60	1.70~1.90
着色性	不受限制	受限制
压制温度/℃	140~150	140~160
压制压力/MPa	15~30	15~35
压制时间/$min \cdot mm^{-1}$	20~30	24~36
拉伸强度/MPa	70~110	150~400
弯曲强度/MPa	70~110	150~200
冲击韧度（缺口）/$kJ \cdot m^{-2}$	0.6~1.0	30~110
24 h 吸水率/%	0.6~1.0	0.2~0.5
耐电弧性/s	90	无痕迹
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	3~6	1~3
连续耐热温度/℃	90~100	110~140
耐沸水性	差	较好
耐气候老化性	差	较好
燃烧性	自熄	自熄

2.3 三聚氰胺甲醛塑料

结构式



三聚氰胺与甲醛可在酸性或碱性介质中缩聚而生成三聚氰胺甲醛树脂、模塑料用树脂 CMF，通常采用物质的量之比三聚氰胺:甲醛 = 1:（2~3），用三乙醇胺或六亚甲基四胺调节 pH 值为 7~8，并加热至 80℃左右，待三聚氰胺完全溶解，然后在 80℃左右反应至所需的程度。反应体系最后用三乙醇胺等碱性物质调节 pH 值为 10 左右。而玻璃纤维增强塑料采用的三聚氰胺甲醛树脂，则一般要求物质的量之比三聚氰胺:甲醛 = 1:1.75。反应条件为：反应温度 80~85℃，pH 值控制在 8~9，树脂溶液的黏度控制在 25~40 s/25℃（用乌氏黏度计法测定）。把所制得的树脂或改性树脂加进浸渍机，并同时加入漂白的 α－纤维素或石棉填料等，再加入润滑剂及其他助剂，浸渍后进行干燥，然后加入所需颜料（染料）；再经球磨机研磨后过筛制成模压塑料或经造粒制成颗粒料。

2.3.1 三聚氰胺甲醛模塑料

（1）三聚氰胺甲醛模塑料的制备

将所得的三聚氰胺甲醛（MF）树脂或其改性树脂加入溶剂、润滑剂、颜料等配成胶液，浸渍玻璃纤维后经疏松、干燥制得玻璃纤维增强模塑料。

玻璃纤维增强模塑料主要有两种类型，即一般模塑料、快速固化模塑料及注射模塑料。这三种模塑料的配方见表 2.5-30。

表 2.5-30 三种玻璃纤维增强塑料的配方

类型	组分（质量分）					
	三聚氰胺甲醛树脂	二乙醇苯胺	对甲苯磺酸三乙胺	甲基硅油	滑石粉	玻璃纤维
一般模塑料	100	9				
注射模塑料	100	9	0.065	2	37	9
快速固化模塑料	100	9	0.07~0.08		37	99

（2）三聚氰胺甲醛模塑料的性能

1）三聚氰胺甲醛模塑料是无臭、无味、无毒的浅色粉料，着色性好；

2）三聚氰胺甲醛塑料的表面硬度高，有光泽，耐刻划性好；

3）有自熄性，价格便宜，抗冲强度优于酚醛塑料，耐应力开裂性好；

4）耐热性、耐水性、耐焰性均好，高温、高湿下尺寸稳定性变化大，但耐溶剂性好，耐碱性较好；

5）玻璃纤维填充的模塑制品电性能、耐电弧性、力学性能、抗冲强度均高，而石棉填充的则耐热性、尺寸稳定性好。

三聚氰胺甲醛模塑料具有良好的耐热性和耐水性，尤其耐水性优于脲醛模塑料。力学性能和电绝缘性能好，加工性能好，制品光泽度好，耐酸碱性能好，耐溶剂性能优良，在有机物中基本不受侵蚀，不放出氨气，所以不会腐蚀金属。

2.3.2 三聚氰胺甲醛（MF）模塑料的成形加工

三聚氰胺甲醛为热固性塑料，它固化速度快。成形前应预先进行干燥，除去水分和较多的挥发物。一般干燥温度 60~90℃，干燥时间 2 min 左右。

三聚氰胺甲醛在成形时易放出水分和弱酸性分解物，因此成形设备应当镀铬防止腐蚀，且应注意排气。

三聚氰胺甲醛塑料的成形温度对制品质量影响较大，温度过高易发生降解、变色及产生气泡，制品易发生变形及开裂；温度过低则物料流动性差，制品表面粗糙度值大。通常在成形形状简单的大型制品时，可采用较高的成形温度，而在成形形状复杂的小型制品时宜采用较低的成形温度。

三聚氰胺甲醛塑料的成形时间、加热周期对其流动性有明显影响，其加热时间的范围较窄，因此要求较快的成形速度。

三聚氰胺甲醛塑料成形工艺可分为模塑成形（包括传递模塑成形）、层压成形和注射成形。

1）模塑成形工艺　三聚氰胺甲醛塑料模塑成形一般采取预压工艺，以降低压缩率，减小模具的装料室和模具高度，并可缩短预热时间和固化时间，制品不易出现气泡，其成形工艺条件见表 2.5-31。

表 2.5-31 三聚氰胺甲醛塑料模塑成形工艺条件

工艺条件	玻璃纤维填充	木粉填充	α－纤维素填充
模塑温度/	138~177	138~177	140~190
模塑压力/MPa	14~55	14~55	15~50
压缩比	2.1~2.5	2.1~2.5	2.1~3.1
模塑周期/$s \cdot mm^{-1}$			40~100

三聚氰胺甲醛塑料传递模塑成形，在物料预热后应尽快加入进料室，并在 15~45 s 内加热到熔融温度，然后在辅助柱塞作用下将物料送至模腔，并在较短时间内将物料全部压进模腔，其工艺条件是：模塑温度 149℃，模塑压力 55~130 MPa，压缩比 2.1~3.1，成形收缩率 0.005%~0.15%。

2）层压成形工艺　三聚氰胺甲醛塑料可采用层压成形，生产纸基或布基层压板材，并可在表面片基上印上图案花纹，作装饰板。纸基层压板材用的三聚氰胺甲醛树脂的含胶量约为 30%~50%。采用挤压辊进行浸渍，借助压辊的挤压来强制纸基浸渍树脂。并排除片基内夹带的空气。三聚氰胺甲醛塑料层压板的成形工艺参数是：层压压力 1.0~1.5 MPa，层压温度 100~130℃，成形时间 100~200 s/mm。

3）注射成形工艺　三聚氰胺甲醛塑料的加热时间不能

太长，要求较快的注射速度，但是注射速度太快，会造成制品中残留内应力增大，一般注射时间控制在3~12 s为宜。为使制品在较短时间内固化完全，要求物料受热均匀。注射压力比热塑性塑料要高，有利于流动性好的物料成形，但注射压力过大，又会引起收缩率增大，一般可以控制在60~80 MPa，其成形工艺条件见表2.5-32。

表2.5-32 三聚氰胺甲醛塑料注射成形工艺条件

工艺条件	控制范围
料筒温度/℃	50~90
模具温度/℃	135~160
喷嘴温度/℃	85~100
螺杆转速/$r \cdot min^{-1}$	45~55
注射压力/MPa	60~80
注射时间/s	3~12
保压时间/s	5~20
固化时间/s	20~70

2.3.3 三聚氰胺甲醛塑料的应用

三聚氰胺甲醛塑料可以制成各种颜色的日用品，如各种餐具、纽扣和助听器外壳等。能制作餐具是因为它无毒且吸水性低的缘故，不仅耐常温的水，而且耐沸水性好，在-20~100℃之间性能变化很小。由于它的电性能好，而且在潮湿状态下仍保持良好的电性能，所以常用于制造高质量的电器零部件。如连接器、插头以及电器外罩等。其层压制品可以制作装饰板，如家具等。同时可以用作棉、毛织物的防绉耐缩处理剂等。在涂料、泡沫塑料制造中，三聚氰胺甲醛树脂及塑料也开发成功出许多新产品，如阻燃性三聚氰胺甲醛涂料、自熄性泡沫塑料、阻燃膨胀型涂料等一系列新产品。

三聚氰胺甲醛高速注射专用料，已成功地用于制造电源开关盒、电源线圈和电磁继电器。成形周期大大缩短，生产效率大大提高。高速注射专用料ME-J系列的性能见表2.5-33。

表2.5-33 三聚氰胺甲醛高速注射料ME-J的性能

项目		试验方法	数据
弯曲强度/MPa		JIS K6911	78~98
弯曲模量/GPa		JIS K6911	6.9~8.9
冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$		JIS K6911	2.5~2.9
拉伸强度/MPa		JISK 6911	59~78
压缩强度/MPa		JIS K6911	177~216
成形收缩率/%		JIS K6911	0.9~1.1
固化后收缩率/%		JIS K6911	1.1~1.3
吸水率/%		JIS K6911	0.1~0.3
密度/$g \cdot cm^{-3}$		JIS K6911	1.65~1.70
介电强度/$KV \cdot mm^{-1}$		JIS K6911	9~11
表面电阻率/Ω	常温	JIS K6911	10^{10}~10^{12}
	沸水	JIS K6911	10^{8}~10^{9}
阻燃性		JL-94	V-0
耐弧性/s		ASTMD 495	180以上
耐痕迹性/V		IEC 112	600以上

2.3.4 三聚氰胺酚醛塑料

三聚氰胺酚醛（MPF）塑料有两个类型：通用型（MPF A）和耐热型（MPF C）。按着材料耐痕迹性，MPF A型分成3个等级：MPF A1O、MPF A1l（两者的填料基本上是α-纤维素）和MPF A20，填料是木粉。耐热型（MPF C型）分为两个等级：MPF C1O，填料是α-纤维素和矿物；MPF C20，填料是木粉和矿物。三聚氰胺酚醛（MPF）塑料的性能见表2.5-34。

表2.5-34 三聚氰胺酚醛（MPF）塑料的性能［ISO 4896—1979（E）］

性能	试验方法	取值上下限	MPF A型			MPF C型	
			MPF A10	MPF A11	MPF A20	MPF C10	MPF C20
弯曲强度/MPa	ISO 178	≥80	80	80	80	70	70
冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$							
缺口	ISO 178	≥7.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2
无缺口			7.0	7.0	6.0	5.0	4.0
热变形温度/℃	ISO 75A	≥	135	135	135	160	160
表面电阻率/Ω	IEC 167	≥	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}
介电强度/$kV \cdot mm^{-1}$	IEC 243	≥	3	3	3	3	3
耐痕迹性	IEC 112	≥	500	300	175	500	500
吸水性/mg	ISO 62	≤	250	250	250	150	150

2.4 国内生产企业

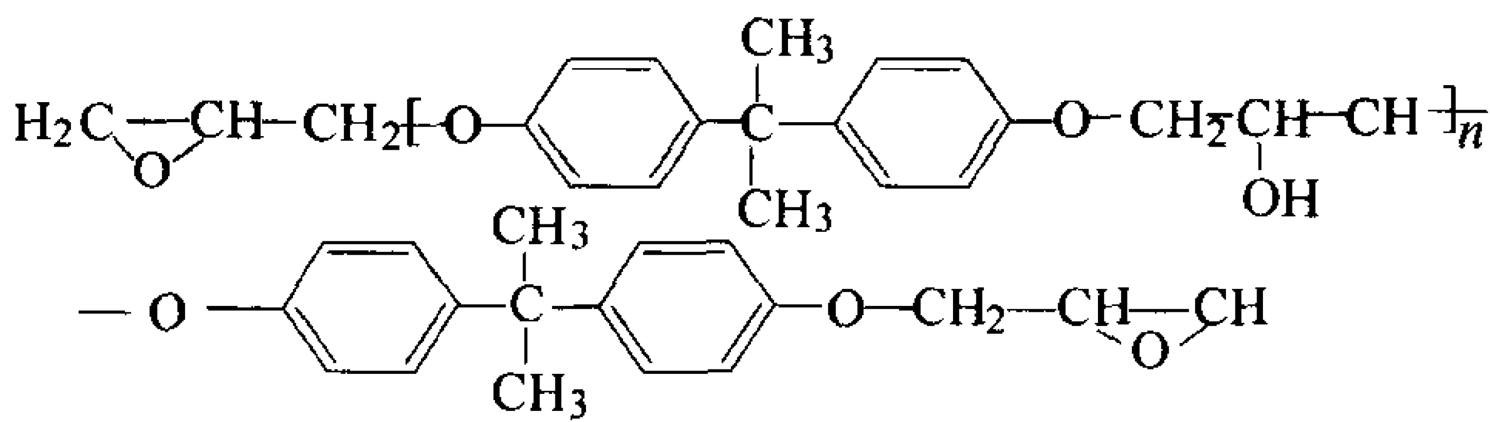
中国石油乌鲁木齐石化总厂化工厂、国隆化工、江苏三木集团、江苏省吴江市合力树脂有限公司、山东海化魁星化工有限公司、上海南大化工厂、上海欧亚合成材料有限公司等等

3 环氧树脂

3.1 结构

环氧树脂（epoxy resin）是泛指含有2个或2个以上环氧基，以脂肪族、脂环族或芳香族链段为主链的高分子预聚物（某些环氧化合物因具有环氧树脂的基本属性也被不加区别

地称为环氧树脂)。典型的环氧树脂结构如下:



化学名称:双酚A二缩水甘油醚

英文名称:diglycidyl ether of bis phenol A

缩写:DGEBP A

环氧基是环氧树脂的特性基团,它的含量多少是这种树脂最为重要的指标。通常用环氧当量、环氧值、环氧质量分数来描述环氧基含量。

环氧树脂是一种以液态到固态的物质。它几乎没有单独的使用价值,一般只有和固化剂反应生成三维网状结构的不溶不熔聚合物才有应用价值。这种由预聚体变化为高聚合物的过程称为固化,为此这种高聚物习惯上被称为环氧树脂固化产物,归属于热固性树脂的范畴。按环氧树脂用途分别称为环氧树脂涂层、环氧树脂胶黏剂、环氧树脂层压板、环氧树脂浇注料等。

3.2 特性

1)粘接强度高,适用性广 环氧树脂的结构中具有羟基(—OH)、醚键(—O—)和活性极大的环氧基($H_2C—CH—$ 环氧),它们使环氧树脂的分子和相邻界面产生电磁吸附或化学键,尤其是环氧基既能在固化剂作用下发生交联聚合反应,生成三维网状结构的大分子,分子本身又有一定的内聚力。除了聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯不能用环氧树脂胶黏剂直接粘接外,对于绝大多数的金属和非金属都具有良好的粘接性,因此它有万能胶的美称。它与许多非金属材料(玻璃、陶瓷、木材)的粘接强度往往超过材料本身的强度,因此可用于许多受力结构件中,是结构型胶黏剂的主要组成之一。

2)收缩率低 环氧树脂的固化主要是依靠环氧基的开环加成聚合,因此固化过程中不产生低分子物;环氧树脂本身具有仲羟基,再加上环氧基固化时派生的部分残留羟基,它们的羟键缔合作用使分子排列紧密,因此环氧树脂的固化收缩率在热固性树脂中是最低的品种之一,约为1%~2%。如果选用适当的填料可使收缩率降至0.2%左右。表2.5-35为各种纯热固性树脂的固化收缩率。

表2.5-35 几种纯热固性树脂的固化收缩率

树脂名称	固化收缩率/%	树脂名称	固化收缩率/%
酚醛树脂	8~10	有机硅树脂	4~8
聚酯树脂	4~6	环氧树脂	1~2

环氧树脂固化收缩率低这一特性使其制品尺寸稳定,内应力小,不易开裂。因此环氧树脂在浇铸成形加工中获得广泛的应用。

3)稳定性好 环氧树脂只要不含有酸、碱、盐等杂质,是不易变质的,如果储存得好(如密封、不受潮、不遇高温)可以有1年的使用寿命,1年后如果检验合格仍可使用。

固化后的环氧树脂主链是醚键和苯环、三维交联结构致密又封闭,因此它耐酸碱及多种介质,性能优于酚醛树脂和聚酯树脂。环氧树脂的耐化学腐蚀性能见表2.5-36。

表2.5-36 环氧树脂耐化学腐蚀性能

试剂名称	温度/℃	性能
蒸馏水	20~40	24个月不受破坏
海水	20~40	24个月不受破坏
石油	20~40	24个月不受破坏
煤油	20~40	24个月不受破坏
10%(质量分数)硫酸	20~40	24个月不受破坏
50%(质量分数)硫酸	20~40	6个月不受破坏
10%(质量分数)盐酸	20~40	24个月不受破坏
10%(质量分数)硝酸	20~40	6个月不受破坏
10%(质量分数)磷酸	20~40	24个月不受破坏
43%(质量分数)磷酸	20~40	18个月不受破坏
10%(质量分数)醋酸	20~40	24个月不受破坏
30%(质量分数)苏打	20~40	24个月不受破坏
10%(质量分数)氨水	20~40	24个月不受破坏
10%(质量分数)丙酮水溶液	20~40	6个月不受破坏
丁醇	20~40	3个月不受破坏
苯	20~40	6个月不受破坏
甲苯	20~40	6个月不受破坏
环己醇	20~40	6个月不受破坏
环己酮	20~40	3个月不受破坏
水	100	3个月不受破坏
50%(质量分数)肥皂水	20~100	6个月不受破坏
甘油	20~100	6个月不受破坏
10%(质量分数)液碱	100	1个月不受破坏

4)优良的电绝缘性 固化后的环氧树脂吸水率低,不再具有活性基团和游离的离子,因此具有优异的电绝缘性,见表2.5-37。

表2.5-37 环氧树脂代表性的电性能

项目	数据
击穿电压(25℃)/$kV\cdot mm^{-1}$	35~50
体积电阻率(25℃)/$\Omega\cdot cm$	1×(10^{13}~10^{15})
介质常数(50 Hz)	3~4
损耗因数(50 Hz)$kV\cdot mm^{-1}$	0.004以下
抗电弧/s	100~140

5)机械强度高 固化后的环氧树脂具有很强的内聚力,而分子结构致密,所以它的机械强度相对地高于酚醛树脂和聚酯树脂。表2.5-38是未增强的环氧树脂浇铸件的力学性能。

表2.5-38 未增强的环氧树脂浇铸件性能

项目	数据	项目	数据
拉伸强度/MPa	45.12~68.67	弹性模量/MPa	22 759~34 138
弯曲强度/MPa	88.29~117.72	冲击强度/Pa	98.1~196.2
压缩强度/MPa	85.34~170.69	密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.12~1.15

6）良好的加工性 环氧树脂配方组分的灵活性、加工工艺和制品性能的多样性是高分子材料中罕见的。

固化前的环氧树脂是热塑性的，低分子量呈液体，中、高分子量呈固体，加热可降低树脂的黏度。在树脂的软化点以上温度范围内，环氧树脂与固化剂、填料等其他助剂有良好的混容性。由于在固化过程中没有低分子物放出，可以在常压下成形，不要求放气或变动压力，因此操作十分方便，不需要过分高的技术和设备。

3.3 应用

由于环氧树脂具有优良的特性，因此在国民经济的各个领域中被广泛地应用，诸如高新技术领域、通用技术领域、国防军事工业、民用工业以及人们的日常生活。按其应用的方式，环氧树脂可作为涂覆材料、增强材料、浇铸料、模塑料、胶黏剂。它们的主要应用领域见表2.5-39。

表2.5-39 环氧树脂的应用领域

涂料	金属底漆 汽车车身、船舶、储罐、桥梁、管道、钢梁预涂卷钢等 粉末涂料 家用电器；钢制家具、门、窗；管道；钢筋、微型电动机铁芯等 无溶剂漆 线圈、变压器、特种地秤、电阻、树脂混凝土 罐头涂料 食品罐头、铁桶内壁、易拉罐内、外壁等
浇铸料	电器 干式变压器、电力互感器；绝缘子等 电子 电容器、变压器；印刷电路元件密封等 工具 板金模具、橡胶成形模、模型、光测弹性模型
纤维增强塑料	交通工具 飞机尾翼、门；快艇、汽车车身等 电子电器 发电机嵌衬、高压开关棒 设备 容器、储槽、管道、内衬等 体育用品 球拍、钓鱼杆、滑雪板、球棒等 绝缘材料 印刷电路板、电机绝缘材料
胶黏剂	交通工具 飞机胶黏点焊、船舶螺旋桨、主机的固定、汽车板金补强等 光学仪器 棱镜组合、固定等 电器电子 元件组装、扬声器膜固定、电视安全玻璃固定、铁芯线圈组合 土木建筑 混凝土预制件固定；新旧水泥联结；道路修补；路面反光器、瓷砖、玻璃粘接；旧建筑物加固、设备基础、文物修复 机械工业 机床维修、刀具粘接、设备不停车堵漏等
模压料	集成电路封装，电动机铁芯绝缘等
注射料	绝缘珠、互感器、开关箱等
其他	PVC的稳定剂、其他塑料的改性剂、织物整理剂等
泡沫材料	电子工业用灌封料、绝缘件、飞机导航用阻燃、介电元件、飞机检验装置的夹层材料、弯曲托架及管路材料；受热结构件的夹芯料 近海钻探提升器、深海作业的停泊弹性浮标、海底石油管道绝热材料等

3.4 分类、性能

环氧树脂品种繁多，其分类方法主要有两种：化学结构和形态。前一种分类方法比较科学，后一种方法也有其实用的一面。

（1）按化学结构分类

按环氧基（又称缩水甘油基）（glycidyl group）相连基团化学或化合物结构分类，可大致分成以下几类。

1）缩水甘油醚型树脂（glycidyl ether resins）；

2）缩水甘油酯型树脂（glycidyl ester resins）；

3）缩水甘油胺型树脂（glycidyl amine resins）；

4）脂环族环氧化合物（alicyclic epoxides）；

5）线状脂肪族环氧化合物（aliphatic epoxides）。

（2）改性环氧树脂按原母体分类

例如元素有机（如硅、磷）环氧树脂、聚氨酯环氧树脂。我国环氧树脂分类、型号、命名方法如下：

1）代号及环氧树脂类别

E 二酚基丙烷环氧树脂

ET 有机钛改性二酚基丙烷环氧树脂

EG 有机硅改性二酚基丙烷环氧树脂

EX 溴改性二酚基丙烷环氧树脂

EL 氯改性二酚基丙烷环氧树脂

F 酚醛多环氧树脂

B 丙三醇环氧树脂

L 有机磷环氧树脂

G 硅环氧树脂

N 酚酞环氧树脂

S 四酚基环氧树脂

J 间苯二酚环氧树脂

A 三聚氰酸环氧树脂

R 二氧化双环戊二烯环氧树脂

Y 二氧化乙烯基环己烯环氧树脂

D 聚丁二烯环氧树脂

H 3，4-环氧基-6-甲基环己甲酸-3，4-环氧基-6-甲基环氧甲酯

YJ 二甲基代二氧化乙烯基环己烯环氧树脂

W 二氧化双环戊烯基醚树脂

2）命名原则 环氧树脂的基本名称，仍采用我国的习惯名称，即“环氧树脂”。在这基本名称之前，加上型号。

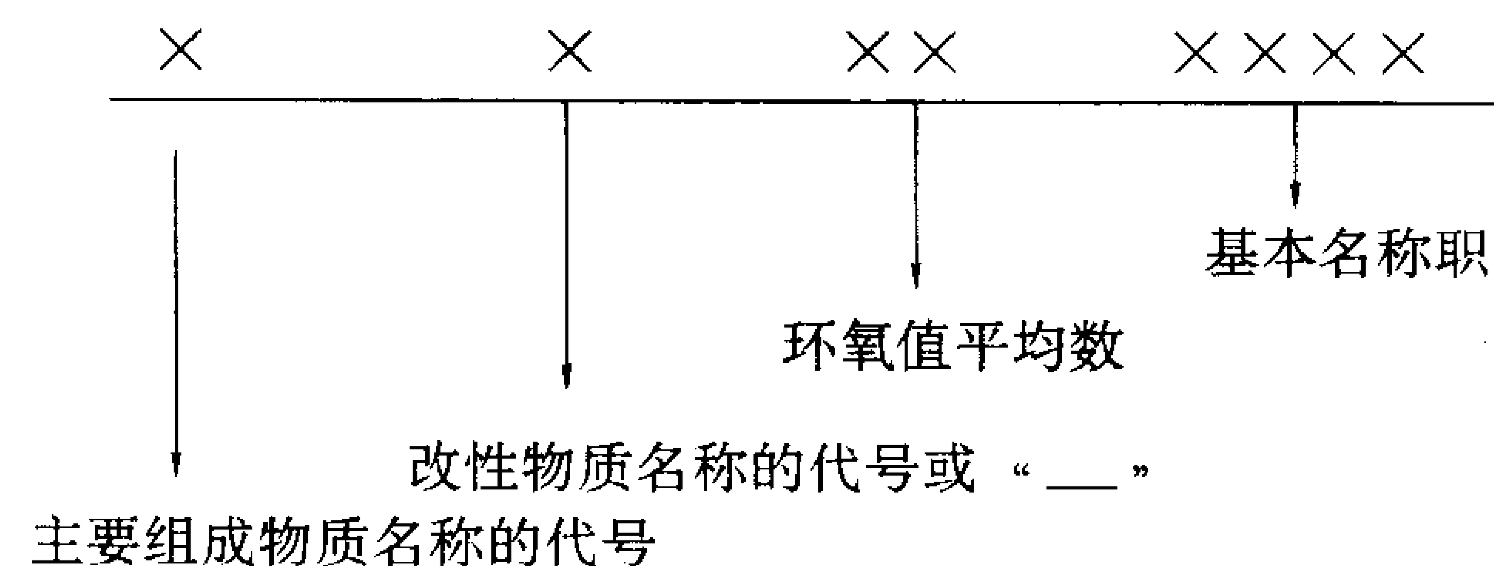
3）型号 环氧树脂以1个或2个汉语拼音字母与二位阿拉伯数字作为型号，以表示类别及品种。

型号的第一位用主要组成物质名称。取其主要组成物质，

汉语拼音的第一字母，若遇相同取其第二字母，以此类推。

第二位是组成中若有改性物质，则也是用汉语拼音字母，若不是改性则划“一横”。

第三位和第四位是标志出该产品的主要性能——环氧值的平均数。



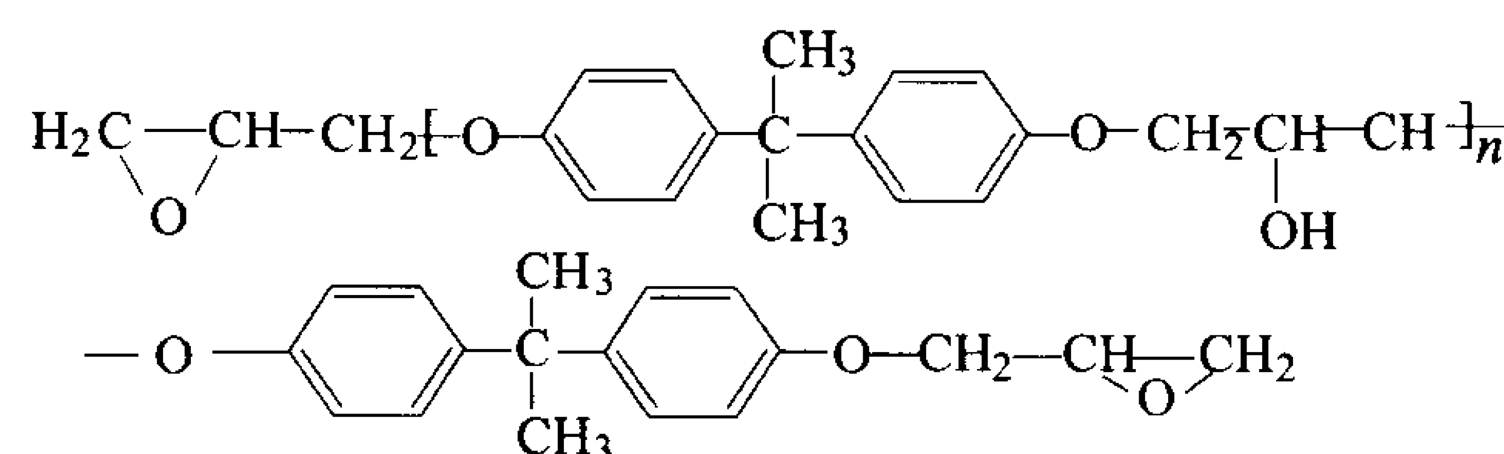
例如：某一牌号环氧树脂，以二酚基丙烷为主要组成物质，其环氧值指标为 0.48～0.54 mol/100 g，则其平均值为 0.51 mol/100 g，该树脂的全称为 E－51 环氧树脂。

3.5　环氧树脂的结构特点及性能

3.5.1　缩水甘油醚型环氧树脂

这类环氧树脂是由多元酚或多元醇与环氧氯丙烷经缩聚反应而制得的。最具代表性的品种是双酚 A 二缩水甘油醚（DGEBPA），在世界范围内它的产量占环氧树脂总量的 75% 以上，它的应用又遍及国民经济的整个领域，因此被称为通用型环氧树脂。

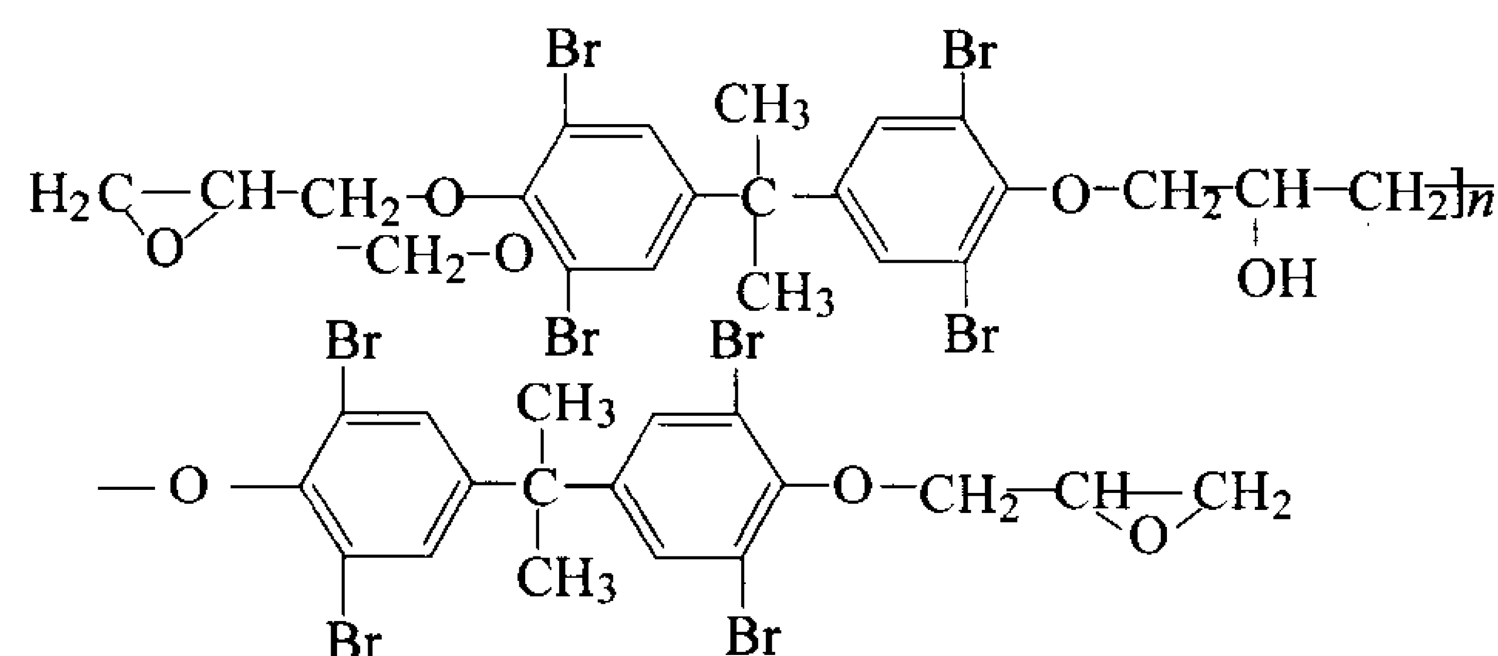
（1）双酚 A 二缩水甘油醚　双酚 A 二缩水甘油醚的化学结构式如下：



该环氧树脂最典型的性能为：①粘接强度高，适用性广，可粘接除聚烯烃之外几乎所有材料；②固化收缩率低，小于 2%，是热固性树脂中收缩率最小的一种；③稳定性好，未加入固化剂时可放置 1 年以上不变质；④耐化学药品性好，耐酸、碱和多种化学品；⑤机械强度高，可作结构材料用；⑥电绝缘性优良，普遍性能超过聚酯树脂。

但它有以下缺点：①耐候性差，在紫外线照射下会降解，造成性能下降，不能在户外长期使用；②抗冲强度低；③不太耐高温。

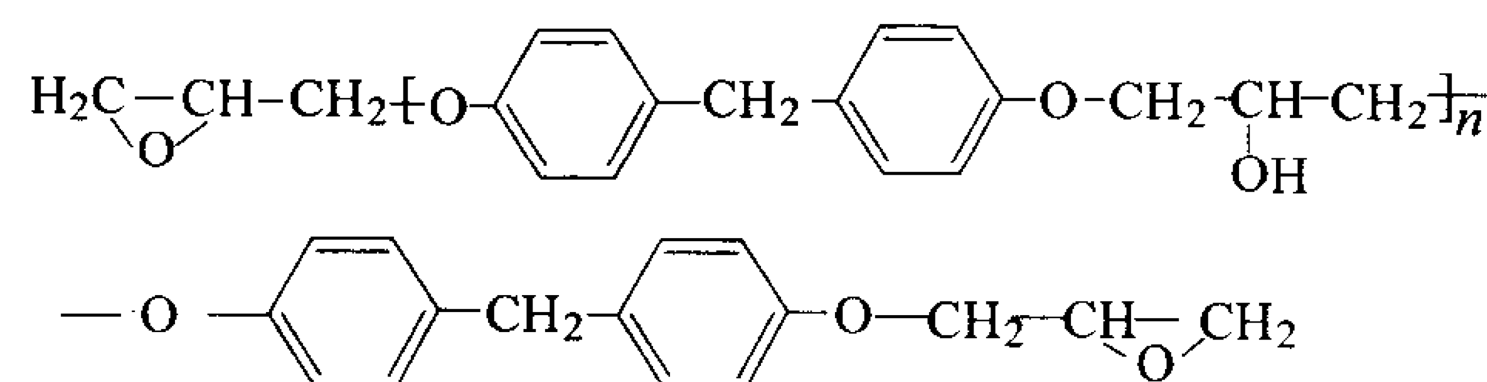
四溴双酚 A 二缩水甘油醚结构式如下：



四溴双酚 A 二缩水甘油醚除了具有 DGEBPA 的通性外，由于结构中含有溴，因此具有优良的阻燃性能。

氢化双酚 A 二缩水甘油醚是由双酚 A 加氢后制成的脂环状二元醇与环氧氯丙烷缩聚反应制得的。因此固化产物除了具有双酚 A 二缩水甘油醚的特性外，还具有耐候、耐紫外线照射的特点，而抗冲强度又优于一般的脂环族环氧化物。它主要用于户外电器的浇铸和涂料。

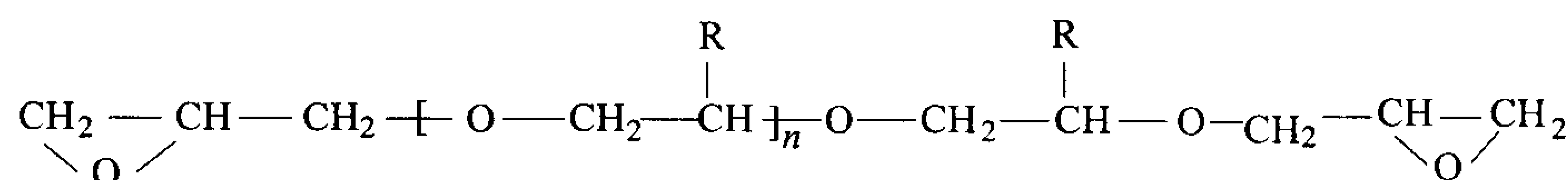
2）双酚 F 二缩水甘油醚　其化学结构式如下：



具有通用环氧树脂的基本性能，其特点是黏度低，流动性好，相同分子量对比下其黏度约为双酚 A 型二缩水甘油醚的一半。因此它适用于低温场合，例如冬季户外施工的涂料和胶黏剂以及作绝缘浸渍漆的原料。

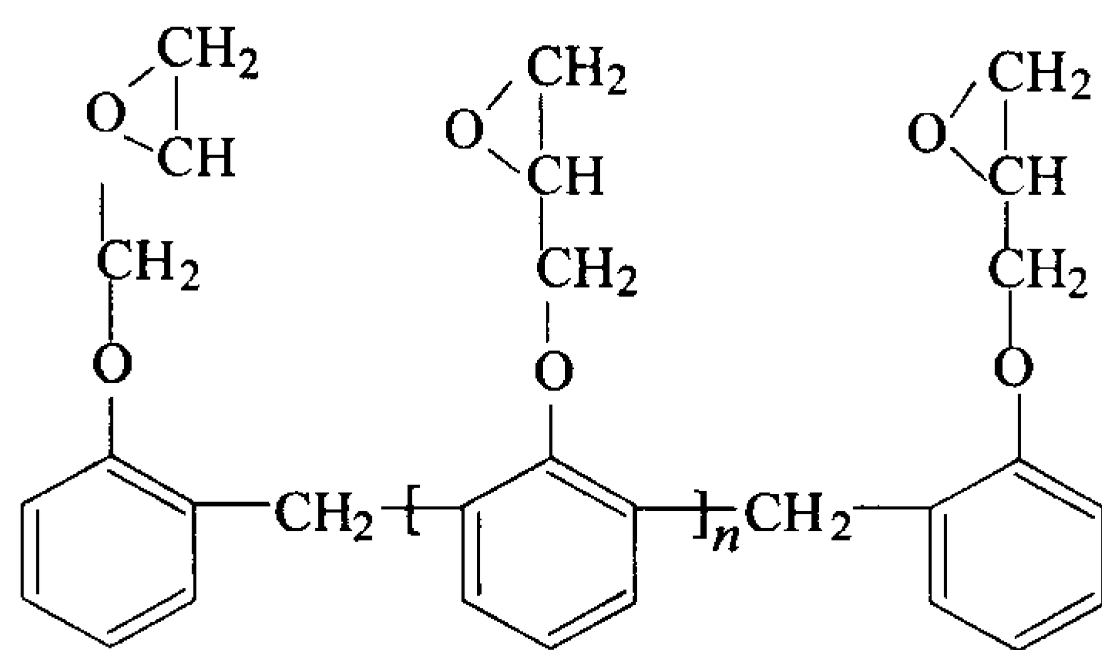
双酚 S 二缩水甘油醚性能特点为黏度低，反应活性高。固化产物的热变形温度比双酚 A 型提高 40～60℃。

3）脂肪族醇多缩水甘油醚　聚氧亚烷基二醇二缩水甘油醚结构式如下：



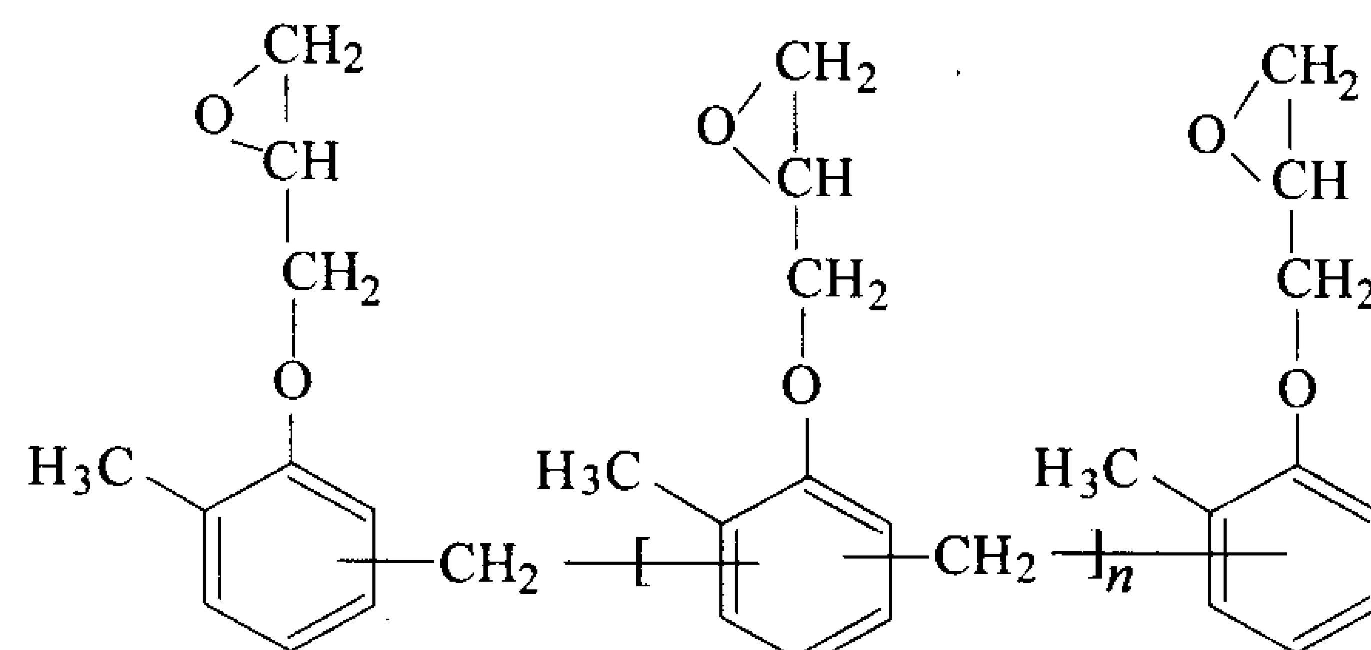
这种树脂以长链的脂肪族链为主链，链段可以自由旋转，显示卓越的柔韧性。主要用途是改善双酚 A 型环氧树脂及线型酚醛树脂固化物产物的脆性。但用量过多，会使固化物的耐热性、耐药品性、耐溶剂性大幅度下降。

4）线型酚醛多缩水甘油醚　线型酚醛多缩水甘油醚结构式如下：



它是由线型酚醛树脂与环氧丙烷反应而得。主链含有多个苯环，环氧基在 3 个以上，因此它的固化产物交联密度大、耐热性平均高于双酚 A 二缩水甘油醚 30℃左右，刚性好，机械强度、耐碱性优于酚醛树脂。它的主要用途是作耐热层压材料及涂料。

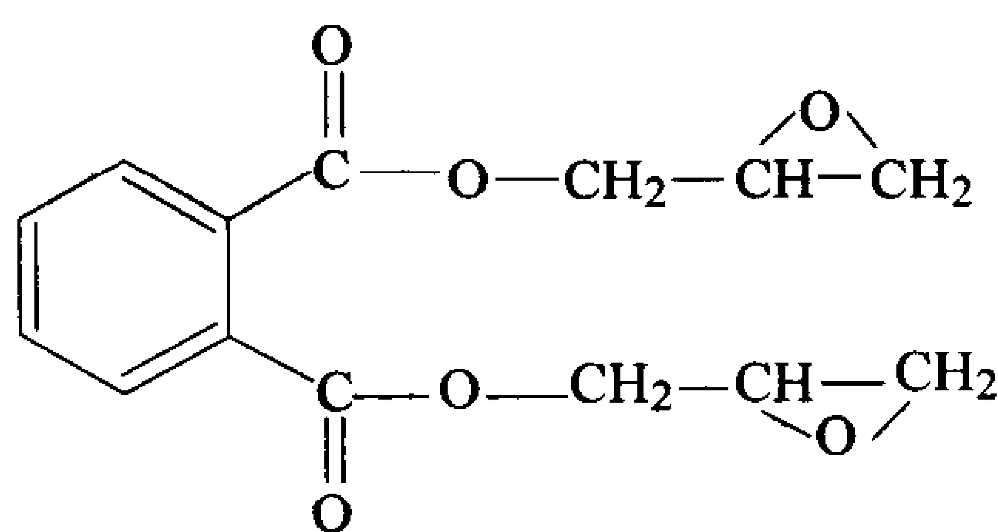
线型邻甲酚甲醛多缩水甘油醚结构式如下：



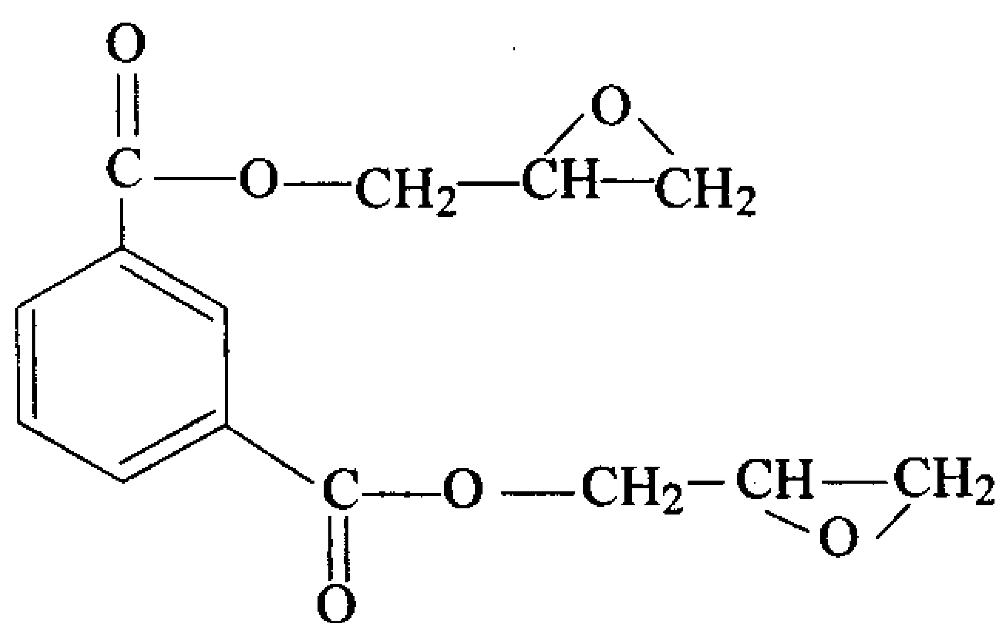
这种树脂的结构与线型酚醛多缩水甘油醚基本相同，只是在邻位苯环上有甲基存在，在耐水性和低熔融黏度等方面优于前者。它与酚醛树脂固化后的产物 T_g 达到 180℃以上，经高压水蒸煮 24 h 后仍保持良好的电性能及物理力学性能。因此，国外广泛使用它作为大规模集成电路（LCI）的封装材料。

3.5.2　缩水甘油酯型环氧树脂

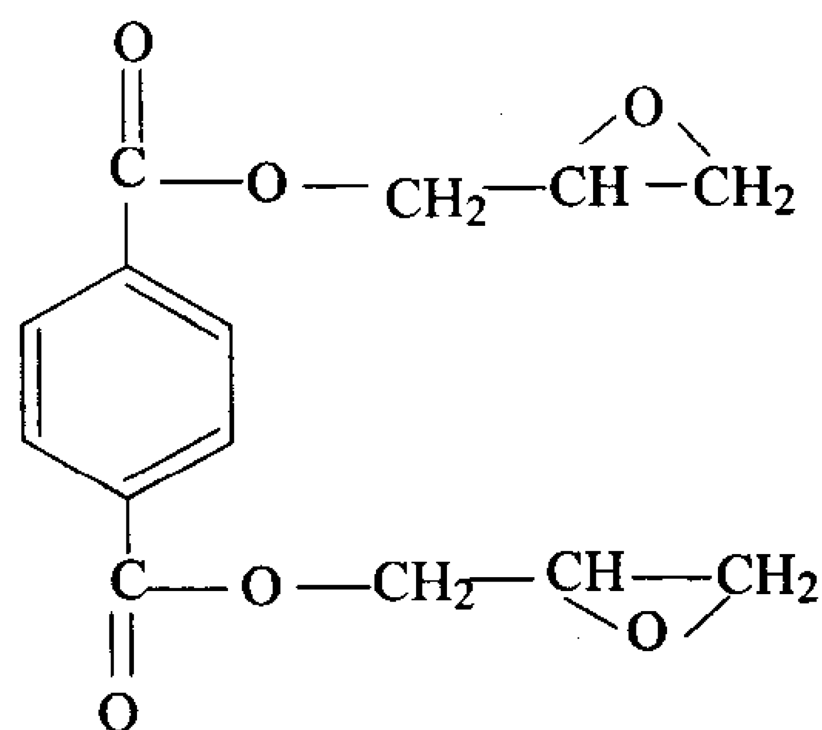
以苯二甲酸二缩水甘油酯为例，有三种结构。



邻苯二甲酸二缩水甘油酯



间苯二由酸二缩水甘油酯



对苯二甲酸二缩水甘油酯

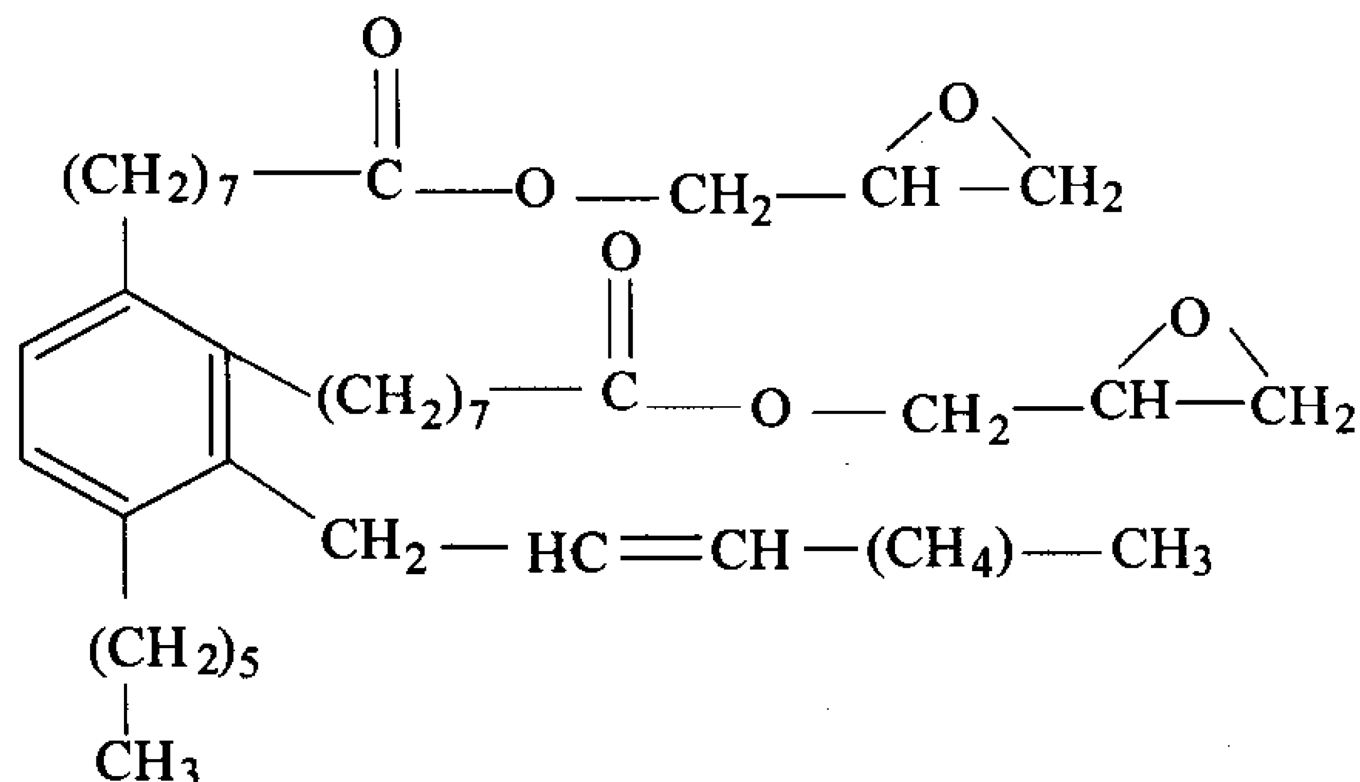
该树脂的特点是：黏度低，与常温固化剂反应速度快；与中、高温固化剂配合使用期长，在一定温度下具有高反应活性；与酚醛树脂及环氧树脂相容性好。固化物的力学性能与双酚 A 环氧树脂大体相同，耐热性低于双酚 A 型环氧树脂，耐水、酸、碱性不如双酚 A 型环氧树脂；但有优良的耐侯性及耐漏电痕迹性。

缩水甘油酯树脂的固化反应活性比双酚 A 型环氧树脂高，固化物在超低温度（－196℃）下仍具有良好的粘接强度（铝－铝粘接）。

邻苯二甲酸缩水甘油酯室温下黏度小于 1 Pa·s，适宜于电器浇铸和浸渍。

对（间）苯二甲酸二缩水甘油酯耐水性、耐寒性均优于邻苯二甲酸二缩水甘油酯。但是缩水甘油酯固化产物的耐碱性比双酚 A 型树脂差。

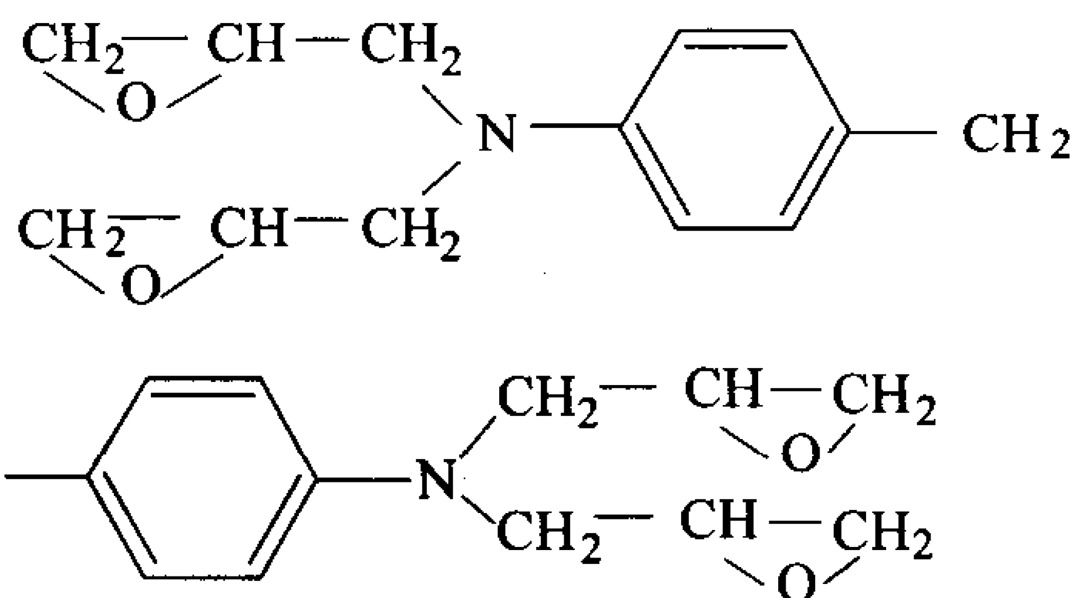
二聚酸二缩水甘油酯结构如下：



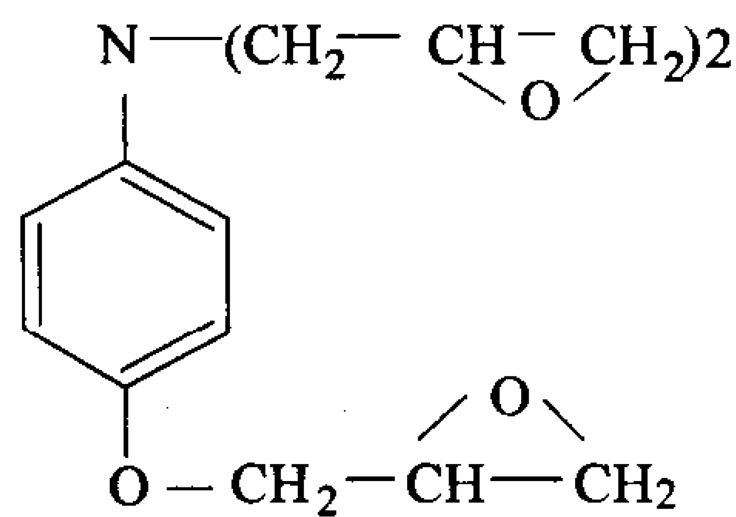
这是以不饱和脂肪酸二聚体为原料制备的树脂。它具有固化后尺寸稳定性好，抗冲强度高、耐水防潮性好的优点。它的主要用途是制造土木建筑用的密封胶。

3.5.3　缩水甘油胺型环氧树脂

这类树脂是由多元胺同环氧氯丙烷反应脱去氯化氢而制得，结构式如下：



TGDDM 二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺



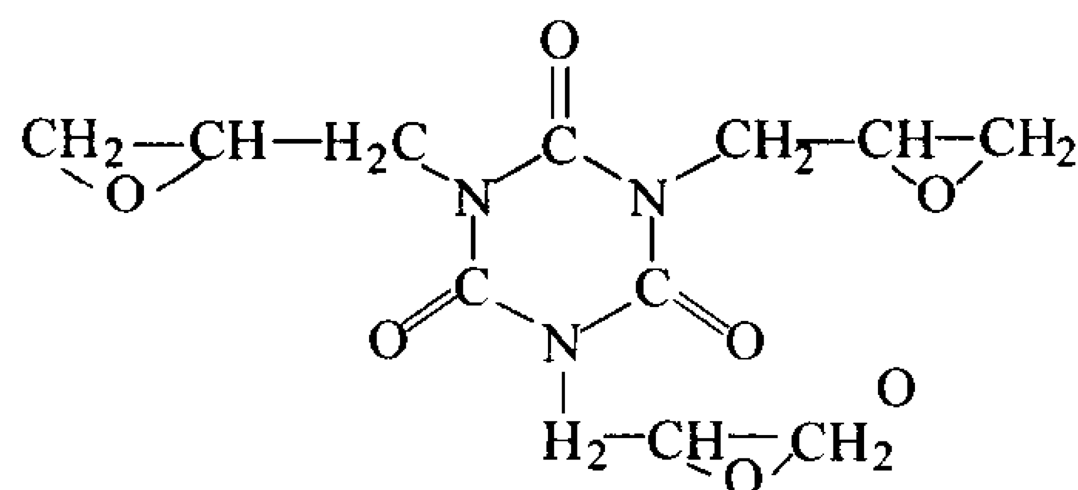
三缩水甘油基对氨基苯酚

缩水甘油胺固化产物的耐热性，机械强度都远远超过双酚 A 型环氧树脂。其典型指标见表 2.5-40。它们和二氨基二苯甲烷（DDM）或二氨基二苯砜的组成物对碳纤维有良好的浸润性和粘接强度，这类复合材料主要用于飞机、航天器材和运动器材的制造。

表 2.5-40　三、四缩水甘油胺典型指标

名称	环氧当量 /g·mol⁻¹	黏度（25℃） /Pa·s	典型商品
Tri－GPAP	106～115	0.55～0.85	Araldite 500（CIBA－GEIGY）
Tetra－GXDA	93～98	1～1.4	Teerad－y（三菱瓦斯化学）

三缩水甘油基异氰尿酸酯（TGIC）结构如下：



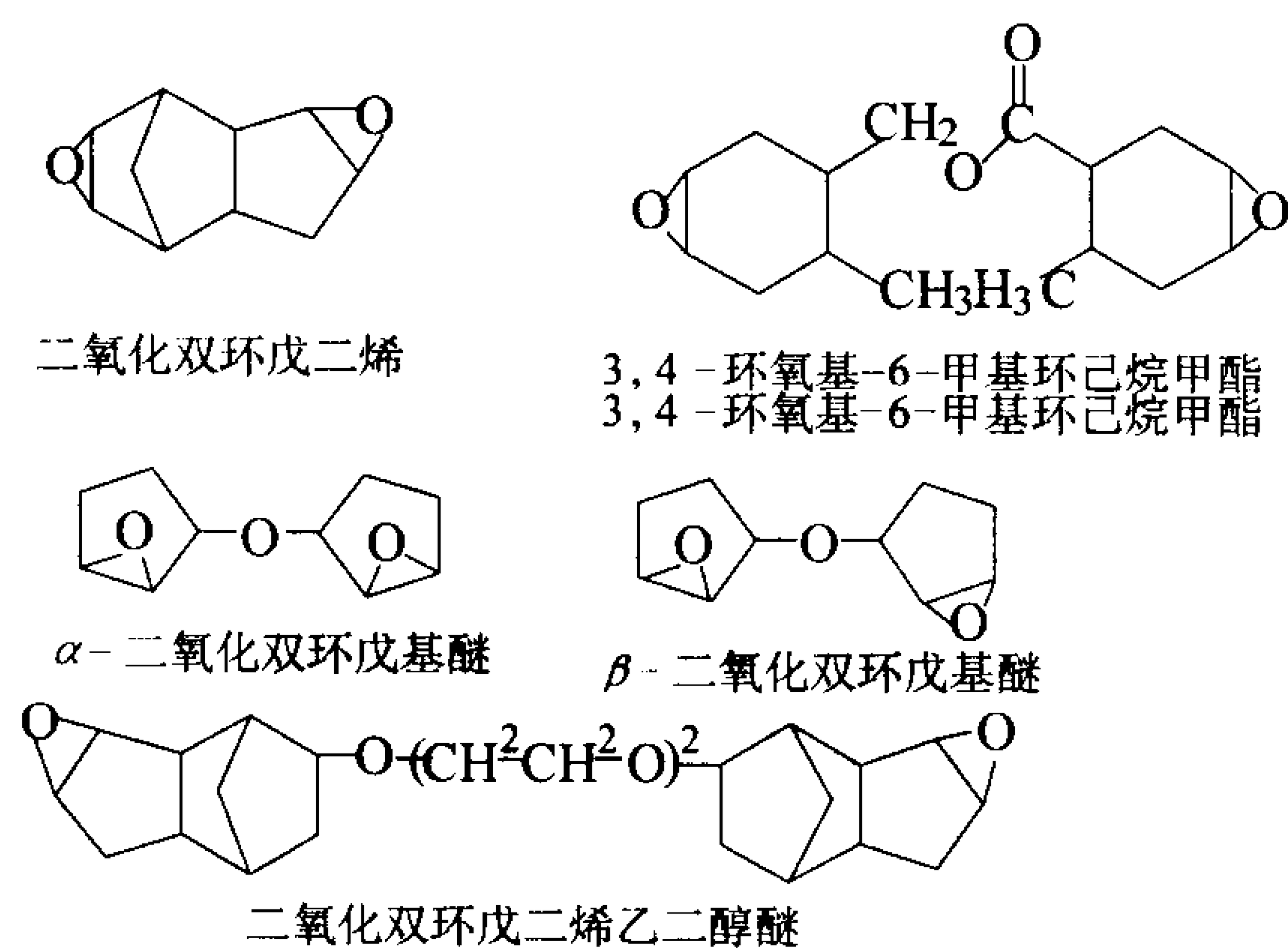
从结构来看TGIC主体为三嗪骨核架，具有较高的化学稳定性，优良的耐光老化性和耐侯性，而且含氮量高达14%（质量分数），故具有自熄性和优良的耐电弧性。1个分子中含有3个环氧基，固化后比普通的双酚A型环氧树脂交联得更紧密。因而具有优良的耐高温性能，马丁耐热度可达到250℃，因此它比双酚A型环氧树脂有更好的综合性能。它的主要用途是户外用聚酯粉末涂料的固化剂、耐热胶黏剂、铸造用树脂的耐冲击性改进剂。

TGIC为白色结晶粉末，相对分子质量为297.29，熔点102～105℃，黏度为0.058～0.065 Pa·s/120℃，环氧当量102～108 g/mol，有机氯质量分数小于1.0%，无机氯质量分数小于0.3%。

3.5.4 脂环族环氧化物

这类环氧化物由丁二烯、丁烯醛、环戊二烯按Diels－Alder反应制成的脂环族二烯烃，再用过氧化醋酸等氧化制得。

脂环族环氧化合物的环氧基直接连在脂环上，它们和酸酐、芳香胺固化后得到的产物具有较高的耐热性、电绝缘性和耐侯性，但是固化物性脆，耐冲击性能较差。有些产品经多元醇醚化后可以改善脆性。



二氧化双环戊二烯的物化特性见表2.5-41。它易溶解于醋酸、甲醇、乙醇、丙酮、苯等有机溶剂中。对有机酸及酸酐的反应活性大于胺类，与顺丁烯二酸酐、甘油固化后的产物马丁耐热大于200℃，硬度高、耐侯性及电绝缘性能好，但是耐冲击性能差。它的主要用途是作玻璃钢、户外用浇铸料及模塑粉。

表2.5-41 二氧化双环戊二烯的物化特性

项目	数据	项目	数据
相对分子质量	164.2	外观	白色结晶粉末
密度(25℃)/g·cm^{-3}	1.330	熔点/℃	≥185
环氧当量/g·mol^{-1}	32		

3，4－环氧基－6－甲基环已烷甲酸，3′，4′－环氧基－6′－甲基环已烷甲酯的物化特性见表2.5-42。它易溶解于丙酮、苯、甲苯、乙醇、乙醚、异丙醇、四氯化碳等有机溶剂。不易与胺类固化剂反应，在160℃以上易与酸酐反应，当加入三氟化硼单乙胺络合物可在室温下固化，使用工艺性好，便于大型部件的制造。与四氢苯二甲酸的固化产物马丁耐热温度大于200℃，并具有耐紫外老化、耐水、耐碱性。最显著的特点是它的热膨胀系数在环氧树脂中最小，如使用适当的配方和填料可制得在80～180℃温度范围内膨胀系数几乎为零的产品。它适宜于制造耐热、耐候型的玻璃钢、浇铸件、无溶剂漆等。

表2.5-42 3，4－环氧基－6－甲基环已烷甲酸及3′，4′－环氧基－6′－甲基环已烷甲酯的物化特性

项目	数据	项目	数据
密度(25℃)/g·cm^{-3}	1.121	折射率（25℃）	1.492 0
沸点/℃	335	黏度(25℃)/Pa·s	1.000～1.200
环氧当量/g·mol^{-1}	0.61～0.64		

二氧化双环戊基醚的物化特性见表2.5-43。它易溶于乙醇、异丙醇、丙酮、苯、甲苯等溶剂中。它经间苯二胺固化后，产物热变形温度达235℃，延伸率达5%以上，韧性超过双酚A型环氧树脂的固化物。其主要用途是作为玻璃纤维增强材料用于航天及军事工业的缠绕结构件。

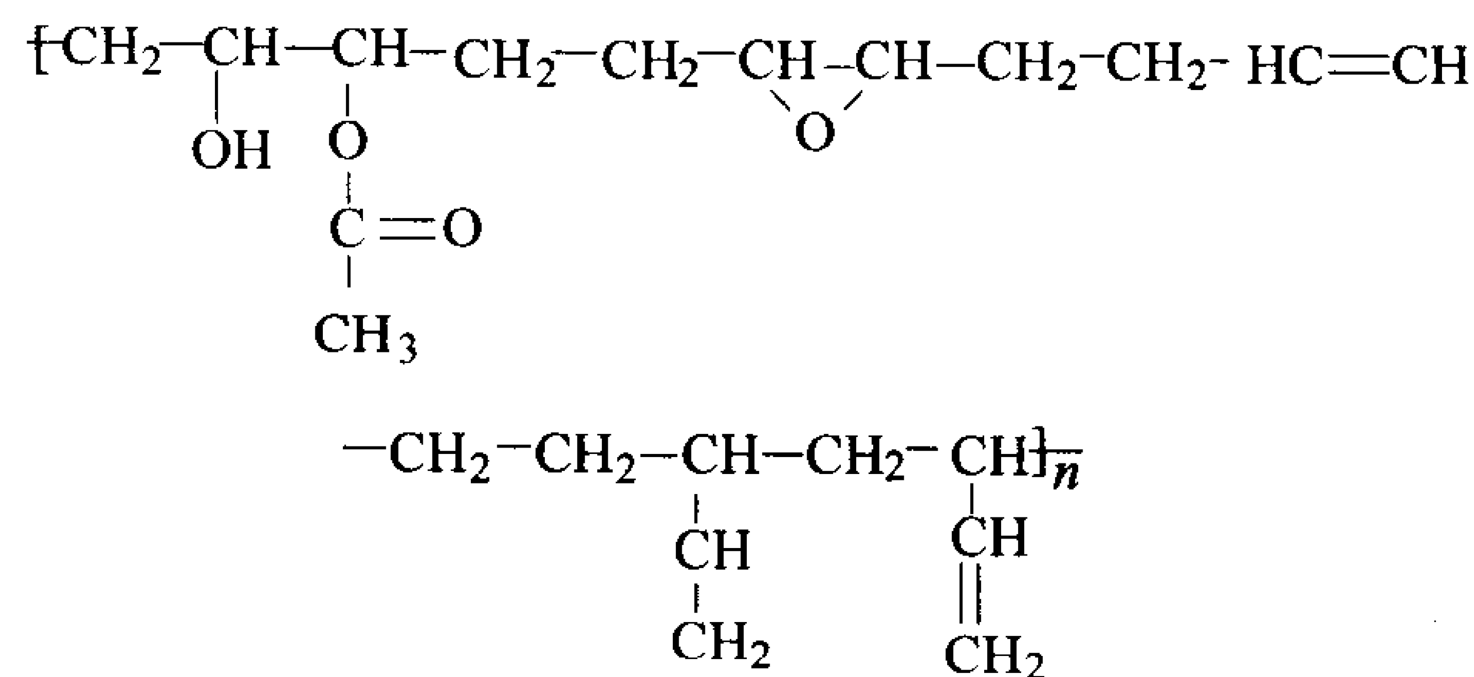
表2.5-43 二氧化双环戊基醚的物化特性

项目	α－二氧化双环戊基醚	β－二氧化双环戊基醚
外观	白色结晶固体	无色至黄色液体
熔点/℃	55	
黏度(25℃)/mPa·s		38
环氧值/mol·(100 g)$^{-1}$	≥0.95	≥0.95

二氧化双环戊二烯二乙醇醚初制成时为液体，室温下会慢慢结晶。它有一种令人不快的气味，易溶于醇、甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、四氯化碳等，主要用途是作玻璃钢和涂料。与双酚A型环氧涂层（表2.5-44）比较，涂膜具有更高的耐水性、耐光性、耐热性及电绝缘性。在醇酸树脂中加入8%～18%（质量）的二氧化双环戊二烯二乙醇醚，在不影响附着力、抗抗冲强度的情况下耐水性提高33倍以上。

3.5.5 线型脂肪族环氧化物

聚丁二烯环氧化物结构如下：



聚丁二烯环氧化物易溶于苯、甲苯、乙醇、丙酮、汽油等溶剂中易与酸酐类固化剂反应。固化后的产物有良好的热稳定性，马丁耐热温度大于230℃，有突出的抗冲击性，但是收缩率较大。它主要用于玻璃纤维增强材料和涂料。

表 2.5-44 双酚 A 型环氧树脂主要性能及用途

产品牌号	外观	环氧值/mol·(100 g)$^{-1}$	有机氯值/mol·(100 g)$^{-1}$	无机氯值/mol·(100 g)$^{-1}$	软化点/℃	ω 挥发分/%	性能及主要用途
E-54 (616#) E-51 (618#)	无色至淡黄色透明液体 无色至淡黄色透明液体	0.52~0.54 0.48~0.52	≤0.02 ≤0.02	≤0.001 ≤0.001		≤2 ≤2	环氧值最高，黏度最小。用作常压浇注、无溶剂漆
E-44 (6101#) E-42 (634#)	淡黄色透明液体 淡黄色至黄色半固体	0.41~0.47 0.38~0.45	≤0.02 ≤0.02	≤0.001 ≤0.001	12~20 21~27	≤1 ≤1	粘接力强、固化收缩小。用作胶黏剂、浇注、层压
E-31 (638#) E-35 (637#)	淡黄色至黄色固体 淡黄色至黄色半固体	0.22~0.28 0.23~0.40	≤0.02 ≤0.02	≤0.001 ≤0.001	40~55 28~40	≤1 ≤1	熔融黏度大，固化后收缩小。用作真空浇注
E-20 (601#)	淡黄色至黄色固体	0.18~0.22	≤0.02	≤0.001	64~76	≤1	软化点最低的固体，可直接与胺类固化剂配合制成室温干燥漆、或烘干漆
E-12 (604#)	淡黄色至黄色固体	0.09~0.14	≤0.02	≤0.001	85~95	≤1	附着力强、柔韧性好，可酯化成室温干燥漆或与酚醛、脲醛、醇酸等树脂配合成耐蚀绝缘漆、粉末涂料
E-31 (638#) E-35 (637#)	淡黄色至黄色固体 淡黄色至黄色固体	0.04~0.065 0.025~0.04			117~127 135~145	≤1 ≤1	附着力强、柔韧性更佳。作为防腐蚀漆、食品罐头盒内涂料

3.6 固化剂

固化剂中可分为显在型和潜伏型（见图 2.5-13）。显在型固化剂即为普通的固化剂，潜伏型固化剂是与环氧树脂以配合的形式在一定温度（25℃）下长期储存稳定，一旦暴露于热、光、湿气中则容易发生固化反应。这类固化剂基本上是用物理和化学方法封闭其固化剂活性的。

显在型固化剂（以下称为固化剂）又分为加成聚合型和催化型。加成聚合即打开环氧树脂中的环氧基环进行加成聚合反应。由于凡是具有两个或两个以上活泼氢的化合物皆可作为固化剂，所以其种类很多。对于这类加成聚合反应，固化剂本身参加到已形成的三维网络结构中，如其用量不足，则固化产物中还存在着未反应的环氧基团。因此，就这类固化剂的加入量来说，有一个合适的配合量。催化型固化剂则以阳离子或阴离子方式使环氧基开环进行加成聚合，而本身不参加到三维网络结构中，因此不存在等当量反应的合适量，增加其用量会使固化反应速度加快，不利于固化产物性能的稳定。潜伏型固化剂也都可以列入加成聚合型催化剂中，它具有加成聚合型催化剂所不具有的潜伏特性和使用方便性。

加成聚合型固化剂有多元胺、酸酐、多元酚、聚硫醇等。最重要的是多元胺和酸酐。多元胺占全部固化剂的71%，酸酐占全部固化剂的23%。酸酐多以原来状态使用，多元胺从应用角度看多为改性后使用。另外，由于特殊用途的要求，也使用多异氰酸酯和氨基树脂等做环氧树脂的固化剂。

按照固化温度，固化剂可分为四种：①在室温下能固化的低温固化剂；②在室温至50℃固化的室温固化剂；③50~100℃的中温固化剂；④100℃以上的高温固化剂。属于低温固化型的固化剂很少，仅有多元异氰酸酯和聚硫醇两种固化剂。属于室温固化剂的种类很多，如脂肪族多胺、脂环族多胺、低分子量聚酰胺以及改性的芳香胺等。属于中温固化剂的有脂环族多胺、叔胺、咪唑类以及三氟化硼络合物等。属于高温固化剂的有芳香胺、酸酐、甲阶酚醛树脂、氨基树脂、双氰胺以及酰肼等（见图 2.5-14）。

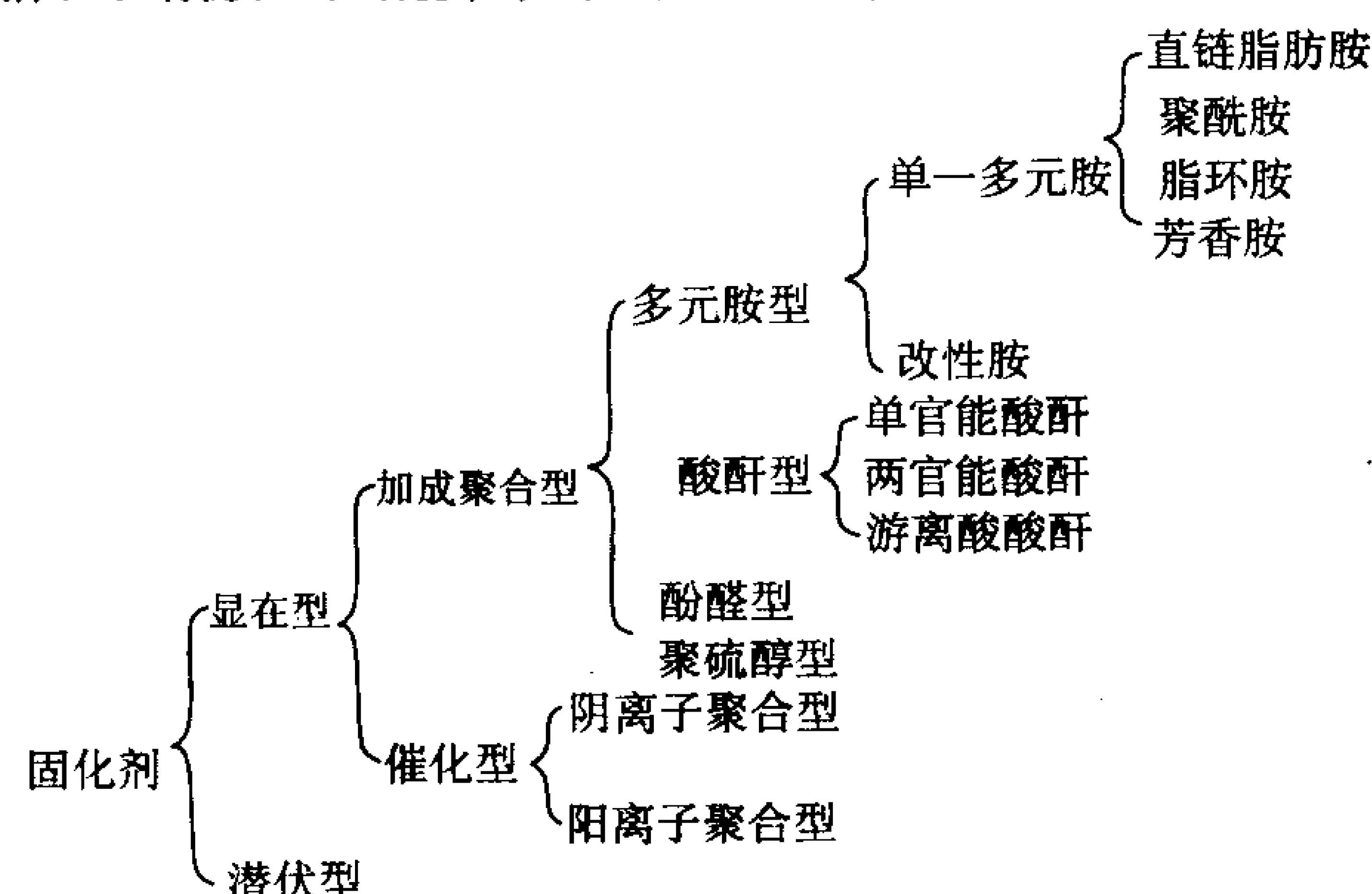


图 2.5-13 固化剂体系一览表

对于高温固化体系来说，固化过程分为两阶段，最初用较低的温度固化，在达到凝胶状态或比凝胶状态稍高的状态，用高温加热进行后固化。

不同种类的固化剂有不同的用途。一般固化剂按用途可分为常温固化和加热固化两大类。环氧树脂高温固化时其固化物的性能优良。但是在土木、建筑中使用的涂料胶黏剂等由于加热困难，影响施工，常常需要在室温条件下进行固化，所以大都使用脂肪胺、脂环族胺以及低分子量聚酰胺等。尤其是在冬季使用涂料和胶黏剂，不得不与多异氰酸酯并用或使用有恶臭味的聚硫醇。

至于中温和高温固化剂，则应以被黏着体的耐热性及环氧树脂固化物的耐热性、它们之间的粘接性和耐化学药品性等为基准来选择使用。选择的重点为多元胺和酸酐。脂肪族多元胺固化物因具有—C—N—键，其粘接性、耐碱性及耐水性均优良。芳香族多元胺在耐化学药品性方面也是优良的。由于氨基的氮原子与金属易形成氢键，所以具有优良的防锈效果。胺浓度越高，防锈效果越好。由于酸酐和环氧树脂形成酯键，因而对有机酸和无机酸显示出更高的抵抗力，介电性能等也超过多元胺。

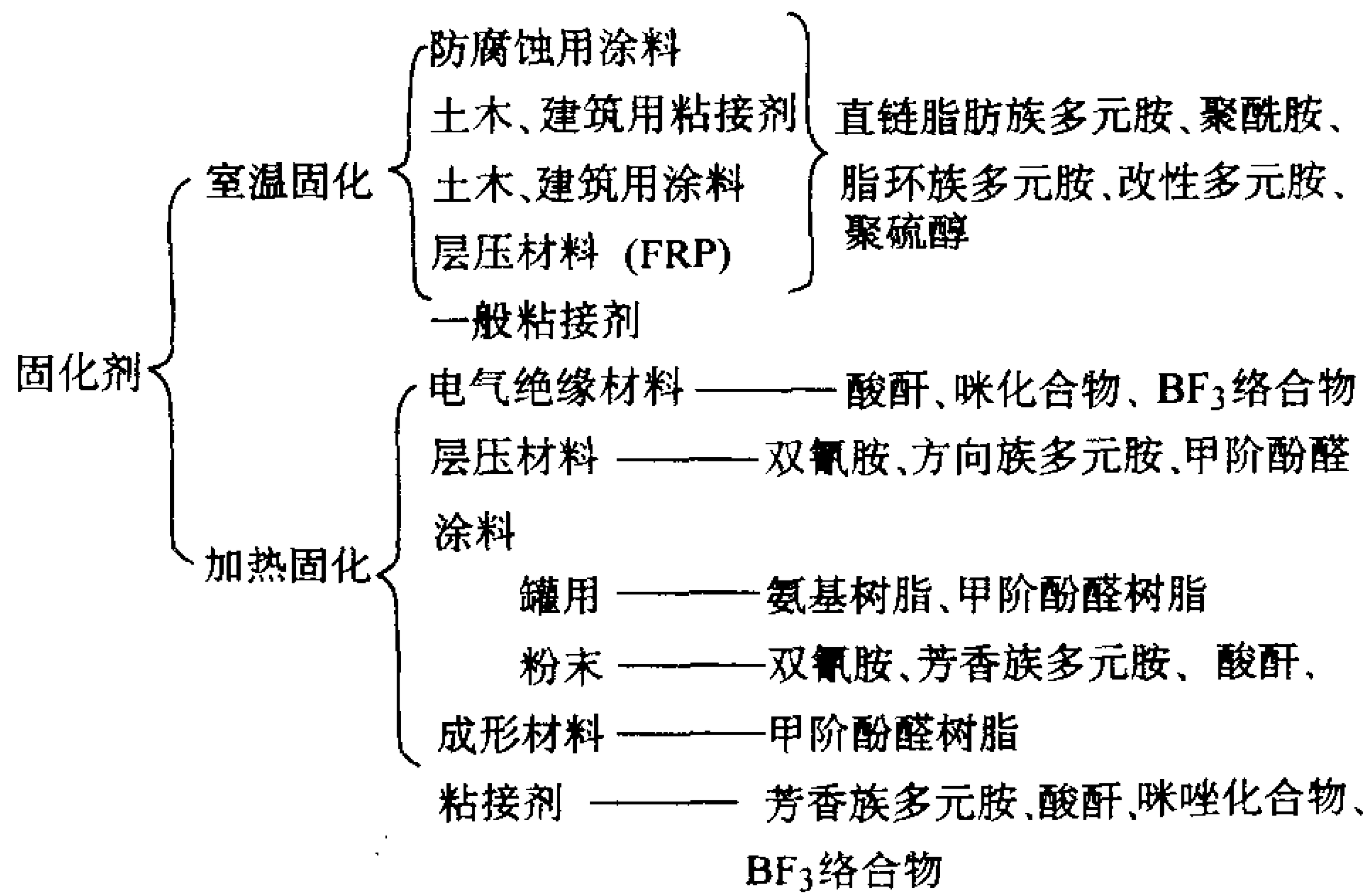


图 2.5-14　各种固化剂的用途

多元胺类固化剂种类众多，如图 2.5-15 所示，其性质见表 2.5-45。

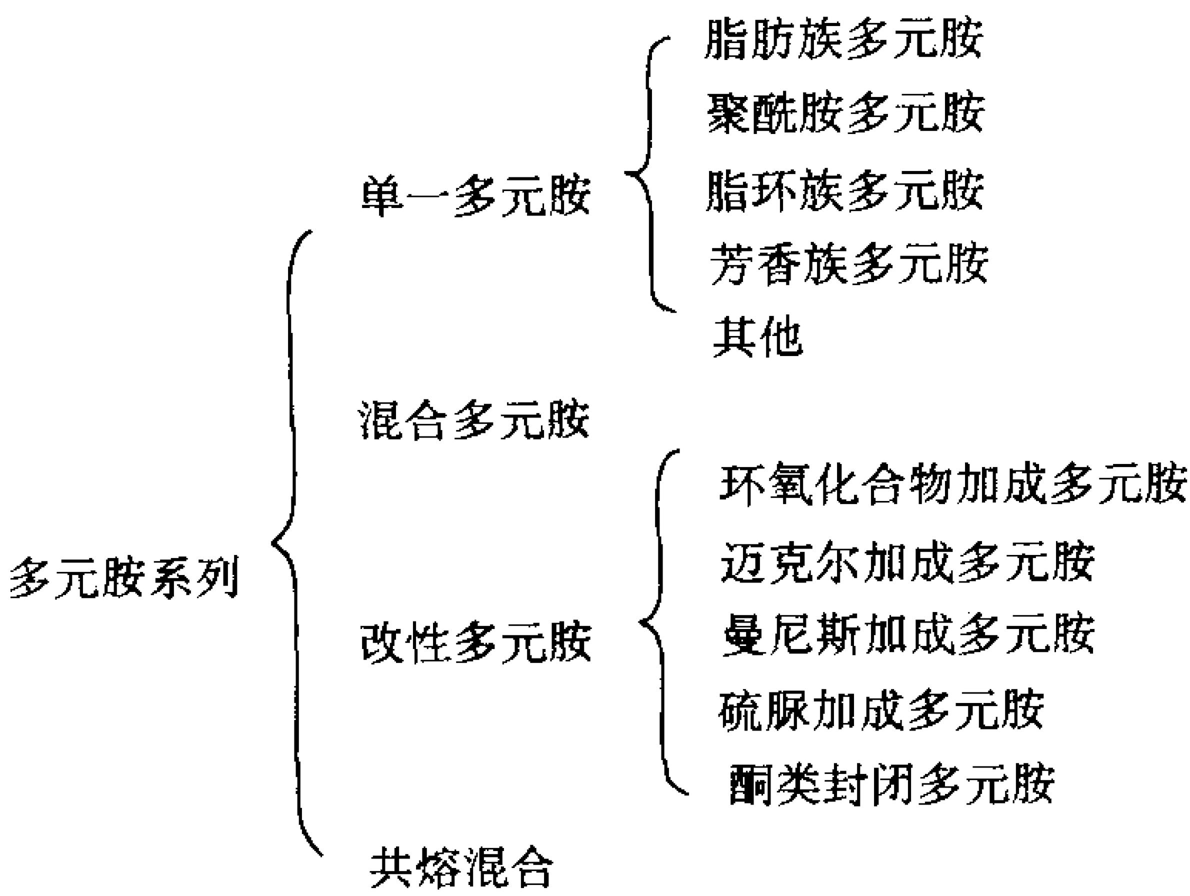


图 2.5-15　多元胺固化剂的分类

3.6.1　胺类固化剂

(1) 多元胺类固化剂

表 2.5-45　多元胺固化剂的性质

类别	名称	略称	室温状态	黏度/Pa·s	熔点/℃
脂肪胺	二乙烯三胺	DETA	液态	0.005	
	三乙烯四胺	TETA	液态	0.019	
	四乙烯五胺	TEPA	液态	0.001	
	二乙烯基丙胺	DEPA	液态	—	
聚酰胺—多胺	—	—		基于胺值不同，可由半固态至液态	半固态（胺值 90%）液态（1.0～2.5 Pa·s，胺值 600）
脂环胺	孟烷二胺	MDA	液态	0.019	
	异佛尔酮二胺	IPDA	液态	0.018	
	N－氨乙基哌嗪	*N*－AEP	液态	—	
	3，9－双（3－氨丙基）－2，4，8，10－四氧杂螺十一烷加合物	ATU 加成物	液态	因加合物种类而异	
	双（4－氨基－3－甲基环己基）甲烷	Laromin	液态		
	双（4－氨基环己烷）甲烷	HM	固体	0.06	40
芳香胺	间苯二甲胺	*m*－XDA	结晶体液体	—	
	二氨基二苯基甲烷	DDM	固体		89
	二氨基二苯基砜	DDS	固体		175
	间苯二胺	*m*－PDA	固体		62
其他	双氰胺	DICY	固体		207～210
	己二酸二酰肼	AADH	固体		180

(2) 叔胺及咪唑类固化剂

1) 叔胺类固化剂　叔胺属于碱性化合物，是阴离子型的催化型固化剂。叔胺类固化剂具有固化剂用量、固化速度和固化物性能变化较大，以及固化时放热较大的缺点，因此不适于大型浇铸，也不应单独使用。具有代表性的叔胺类固化剂见表 2.5-46。

2) 咪唑类固化剂　咪唑类化合物是一种新型固化剂，可在较低温度下固化而得到耐热性优良的固化物，并且具有优异的力学性能。

咪唑类化合物的反应活性根据其结构不同而有所不同。一般来说，碱性越强，固化温度越低，在结构上不受 2 位取代基的影响，而受 1 位取代基的影响比较大，这样就形成了仲胺或叔胺。

咪唑（imidazole）是具有两个氮原子五元环，一个氮原子构成仲胺，一个氮原子构成叔胺。所以咪唑类固化剂既有叔胺的催化作用，又有仲胺的作用。典型的咪唑化合物的特性参见表 2.5-47。

表 2.5-46　具有代表性的叔胺类固化剂

类别	名称	简称	化学结构
脂肪胺	直链二胺	—	$(CH_3)_2N(CH_2)_nN(CH_3)_2$
	直链叔胺	—	$(CH_3)_2N(CH_2)_mCH_3$
	四甲基胺	TMG	$(CH_3)_2N\overset{NH}{\overset{\parallel}{C}}N(CH_3)_2$
	叔烷基单胺	—	$N[(CH_2)_nCH_3]_3$
	三乙醇胺	TEA	$N(CH_2CH_2OH)_3$
脂环胺	哌啶	—	HN, $CH_2—CH_2$, CH_2, $CH_2—CH_2$（环状结构）
	N, N[1]－二甲基哌嗪	—	CH_3N, CH_2-CH_2, NCH_3, CH_2-CH_2（环状结构）
	三亚乙基二胺	—	N, CH_2-CH_2, CH_2-CH_2, CH_2-CH_2, N（笼状结构）
	吡啶	Pry	N（环状结构）
脂环胺	甲基吡啶	MPry	N, CH_3（环状结构）
	1，8－二氮双环（5，4，0）－7－十一烯	DBU	（双环结构）
	苄基二甲胺	BDMA	$CH_2N(CH_3)_2$（苯环）
	2－（二甲氨基甲基）苯酚	DMP－10	OH, $CH_2N(CH_3)_2$（苯环）
	2，4，5－三（二甲氨基甲基）苯酚	DMP－30	OH, $(CH_3)_2NCH_2$, $CH_2N(CH_3)_2$, $CH_2N(CH_3)_2$（苯环）

表 2.5-47　典型的咪唑化合物的特性

名称	简称	熔点/℃	沸点/℃	外观	凝胶时间/h	适用期
2 甲基咪唑	2MZ	137～145	177～178（5.3 kPa）	淡黄色粉末	0.28（0.81）	3.5 h
2－乙基－4－甲基咪唑	2E4MA	—	160～166（2.7 kPa）	淡黄色液体或固体	0.70（1.92）	9 h
2－十一烷基咪唑	C11Z	70～74	217（0.8 kPa）	白色粉末	1.66（4.41）	5 d
2－十七烷基咪唑	$C_{17}Z$	86～91	233～236（0.4 kPa）	白色粉末	2.97（4.28）	40 d
2－苯基咪唑	2PZ	137～147	197～200（0.9 kPa）	淡桃色或白色粉末	1.27（1.55）	—
1－苯甲基－2－甲基咪唑	$1B_2MZ$	—	118～120（2.7 kPa）	淡黄色液体	1.16（4.39）	10 h
1－氰乙基－2－甲基咪唑	2MZ－CM	53～56	分解	白色粉末	1.08（1.46）	—
1－氰乙基－2－乙基－4－甲基咪唑	2E4MZ－CN	—	分解	淡黄色液体	2.02（6.38）	6 d
1－氰乙基－2－十一烷基咪唑	$C_{11}Z$－CN	45～50	分解	白色粉末	5.52（8.19）	—
1－氰乙基－2－十一烷基偏苯三酸咪唑盐	$C_{11}Z$－CNS	180～182	分解	白色粉末	8.64（—）	11 d
1－氰乙基－2－苯基偏苯三酸咪唑盐	2PZ－CNS	180～182	分解	白色粉末	4.45（6.34）	—
2，4－二氨基－6［2－甲基咪唑基（1）］乙基顺式三嗪	2MZ－AZINE	247～251	分解	白色粉末	1.66（2.08）	8 d
2，4－二氨基－6［2－乙基－4甲基咪唑基（1）］乙基顺式三嗪	2E4MZ－AZINE	215～225	分解	白色粉末	2.03（—）	18 d
2，4－二氨基－6［2－十一烷基咪唑基（1）］乙基顺式三嗪	C11Z－AZINE	184～188	分解	白色粉末	2.49（—）	13 d
1－十二烷基－2－甲基－3－苯甲基咪唑的氯化物	SFZ	56～66	—	黄褐色石蜡状固体	330（—）	180 d 以上
1，3－苯甲基－2－甲基咪唑的氯化物	FFZ	208～215	—	白色粉末	（—）	180 d 以上

(3) 硼胺及其硼胺络合物及其盐类固化剂

1) 胺－三氟化硼络合物及其盐类固化剂 三氟化硼(BF_3)在少量羟基物质(又称助催化剂)存在下能够使环氧树脂固化。BF_3是一种路易斯酸，它是环氧树脂的阳离子聚合型催化剂。三氟化硼活性很大，与缩水甘油醚型环氧树脂混合后，在室温下很快就固化，并大量放热，因此单独使用的适用期过短。此外，三氟化硼在空气中易潮解，还有刺激和腐蚀作用，故三氟化硼本身不适宜作为环氧树脂的固化剂。通常是将三氟化硼与路易斯碱形成络合物，以降低反应活性后再进行使用。这种络合物即使与环氧树脂混合后，在室温下也是稳定的，不与环氧树脂反应。但是在高温下，络合物会自动分解，很快固化环氧树脂，因此这是一类潜伏性催化型固化剂。其中具有代表性的是三氟化硼－单乙胺(BF_3－400)，这类固化剂中还有三氟化硼－正丁胺、三氟化硼苄胺、三氟化硼－二甲基苯胺等。

2) 硼酸酯类的硼胺配合物固化剂 硼酸酯类的硼胺配合物是国内20世纪70年代新研制成功的含噁硼杂环的硼胺络合物。其特点是挥发性小、沸点高、刺激性小、黏度低、易与环氧树脂混溶、操作方便；与环氧树脂的配合物保持4～6个月其黏度变化不大，储存期长，固化物性能好。但因它易吸潮水解，所以使用时要注意干燥密封保存。其用量为5～14份，常用于环氧树脂无溶剂漆、浸渍漆和复合材料的胶黏剂等方面。

3.6.2 酸酐固化剂

酸酐固化剂的特点是对皮肤刺激性小，使用期长。用它做固化剂，环氧树脂固化物的性能优良，特别是介电性能比胺类固化物优异。因此，酸酐固化剂主要用于电气绝缘领域。酸酐固化剂的缺点是固化温度高，由于加热至80℃以上才能进行反应，因此比其他固化剂成形周期长，并且改性类型也有限，通常被制成共熔混合物使用。几种典型的酸酐固化剂的性质列入表2.5-48。酸酐固化剂与DGEBA树脂配合物的固化条件及固化物的性能与用途见表2.5-49a、b。

为高熔点固体的酸酐固化剂，当与环氧树脂配合时常常需要加热，使之熔解，然后冷却到60℃左右以延长使用期，但是有些酸酐当温度过低时又会从环氧树脂中析出结晶(如邻苯二甲酸酐)。为了克服这些缺点，进行了酸酐共熔改性。共熔改性后的酸酐熔点降低，容易与环氧树脂混合。

表2.5-48 几种典型的酸酐固化剂的性质

类别	名称	略称	状态	黏度/Pa·s	熔点/℃
单官能团酸酐	邻苯二甲酸酐	PA	粉末	—	128
	四氢邻苯二甲酸酐	THPA	固体	—	100
	六氢邻苯二甲酸酐	HHPA	固体	—	34
	甲基四氢邻苯二甲酸酐	MeTHPA	液体	0.03～0.06	—
	甲基六氢邻苯二甲酸酐	MeHHPA	液体	0.05～0.08	—
	甲基纳迪克酸酐	MNA	液体	0.138	—
	十二烷基琥珀酸酐	DDSA	液体	15	—
	氯茵酸酐	HET	粉末	—	235～239
双官能团酸酐	邻苯四甲酸酐	PMDA	粉末	—	268
	苯酮四酸二酐	BTDA	粉末	—	227
	甲基环季烯四酸二酐	MCTC	粉末	—	167
	二苯醚四酸二酐	DPEDA	固体	—	222
游离酸	偏苯三酸酐	TMA	粉末	—	168
	聚壬二酸酐	PAPAA	固体	—	57

表2.5-49a 酸酐固化剂与DGEBA树脂配合物的固化条件及固化物的性能与用途

类别	略称	酸酐当量	适用期	标准固化条件
单官能团酸酐	PA	148	14 h (100℃)	150℃×6 h
	THPA	152		
	HHPA	154	24 h(加促进剂/250℃)	85℃×2 h+150℃×12～24 h
	MeTHPA	166	34 min(加促进剂/100℃)	100℃×2 h+150℃×5 h
	MNA	178	5～6 h(加促进剂/25℃)	85℃×2 h+150℃×12～24 h
	DDSA	266	10 h(加促进剂/25℃)	85℃×2 h+150℃×12～24 h
	HET	388	30 min(120℃)	100℃×1 h+200℃×1 h 200℃×2 h
双官能团酸酐	PMDA	109		200℃×24 h
	BTDA	161		
	TMEG	205		
	MCTC	132		
游离酸酸酐	TMA	192		140℃×1 h+150℃×20 h (加促进剂)
	PAPA	174		

3.6.3 顺丁烯二酸酐及其几种改性固化剂

顺丁烯二酸酐(即马来酸酐)是白色结晶，熔点53℃，特点是酸性强，$pK_a \approx 1$，固化环氧树脂速度快。100 g双酚A环氧树脂，顺丁烯二酸酐用量在30～40 g左右，顺丁烯二酸酐对芳香胺类固化具有促进作用。顺丁烯二酸酐可以和各种共轭双烯加成，生成多种重要的液体酸酐。下面是三种通常用于胶黏剂的改性酸酐固化剂。

1) 70酸酐 70酸酐为液体酸酐，是由丁二烯与顺丁烯二酸酐合成的，毒性低，挥发性小。用量为计算量的80%。固化条件是150℃×4 h或180℃×2 h。固化物的马丁耐热点100℃，具有良好的柔性。

2) 桐油酸酐 液体桐油酸酐(308)是利用桐油改性的顺丁烯二酸酐。每100 g双酚A环氧树脂，固化剂用量是200 g，固化条件为(100～120℃)×4 h。固化物柔软，延伸率好。但热变形温度低，可在60℃以下使用。

3) 647酸酐 647酸酐是一种低熔点混合酸酐。它是由以环戊二烯与顺丁烯二酸酐的内式(endo)、外式(exo)加成物以及部分未反应的顺丁烯二酸酐组成。熔点低于40℃，酸酐当量137～147。实际用量为计算量的80%～90%，固化条件(150～160℃)×4 h。固化物热变形温度为150℃左右。

3.6.4 其他固化剂

这类固化剂为辅助性和特殊用途的固化剂，包括线性酚醛树脂、聚酯树脂、液体聚氨酯、聚硫橡胶等固化剂。

1) 线性酚醛树脂固化剂 在酚醛树脂中含有大量的酚羟基，在加热条件下可以固化环氧树脂，形成高度交联的结构。这个体系即保持了环氧树脂良好的黏附性，又保持了酚醛树脂的耐热性，使酚醛树脂/环氧树脂可以在260℃下长期使用。因此，这种体系可用于成形材料和粉末涂料。

表 2.5-49b　酸酐固化剂与 DGEBA 树脂配合物的固化条件及固化物的性能与用途

类别	略称	HDT/℃	特点		用途				
			优点	缺点	成形	层压	浇铸	浸渍	涂料
单官能团酸酐	PA	100～152	价廉，放热低，耐药品性优良（碱除外）	升华，混合工艺性劣			○		○
	THPA	—	除不升华外与 PA 近似	着色，混合工艺性劣	与其他酸酐混用				
	HHPA	110～130	低黏度，适用期长，优良耐电痕迹性，耐候性	吸湿性					
	MeTHPA	121～123	低黏度，优良的工艺性	价格贵一些		○	○		
	MeHHPA	136	色稳定，优良的电痕迹性，耐候性	价格贵一些		○	○	○	
	MNA	150～175	优良的工艺性，低收缩，耐热性	耐碱性差		○	○	○	○
	DDSA	60～70	优良工艺性，电性能、韧性	耐药品性差		○	○	○	
	HET	145～190	耐热性、阻燃性、优良的电性能	操作工艺性差		○	○		
双官能团酸酐	PMDA	250	耐热性，耐药品性	工艺性差，脆性		○	○		○
	BTDA	280	耐热性，耐药品性，耐高温性、老化性	溶解性不良（与单官能团酸酐共用）	○	○	○		○
	TMEG	194	耐热性，耐药品性	价格贵	○	○	○		○
	MCTC	280	工艺性好，耐热性	价格贵	○	○	○		
游离酸酐	TMA	201	速固化，电性能，耐热性，耐药品性	工艺性差		○	○		○
	PAPA	39		耐热性差		○	○	○	

2）聚酯树脂固化剂　聚酯树脂末端的羟基或羧基可以与环氧树脂中的环氧基发生反应而使环氧树脂固化。此固化物韧性、耐湿性和电性能以及粘接性都十分优良。

3）液体聚氨酯固化剂　聚氨酯中的氨基可以与环氧树脂中的环氧基发生开环反应，异氰酸酯基可以和环氧树脂中的羟基或开环反应生成的羟基发生反应，而固化环氧树脂。由于把聚氨酯中醚键引进到环氧树脂交联网络中，所以固化物韧性较好，此外固化物具有低的透湿性和吸水性能。

4）聚硫橡胶固化剂　聚硫橡胶固化剂以液态聚硫橡胶和多硫化合物的形式提供使用。

① 液态聚硫橡胶　液态聚硫橡胶是一种低分子量黏稠液体，相对分子质量一般为 800～3 000。当液态聚硫橡胶和环氧树脂混合后，末端的硫醇基（—SH）可以和环氧基发生化学反应，从而参加到固化后的环氧树脂结构中，赋予环氧固化物较好的柔韧性。在无促进剂存在下，上述反应进行极缓慢。但是用路易斯碱作促进剂时，即使在 0～20℃的低温下也可以固化。在常温下只有 2～10 min 的适用期，显示出较快固化特性，但完全固化则需要 1 周的时间，加温则使反应更快、更完全。这种体系不仅在湿度高的情况下能固化，而且在碱性表面也有良好的粘接性。其固化反应机理与醇相似。

② 多硫化合物　多硫化合物末端有硫醇（—SH）结构，是一种低分子量的齐聚物。多硫化合物可与普通叔胺或多元胺固化剂并用，则可在室温下固化。

3.6.5　环氧树脂固化用促进剂

环氧树脂与固化剂反应，除了一般的脂肪胺和部分脂环胺类固化剂可以在常温下固化外，其他大部分脂环胺和芳香胺以及几乎全部的酸酐固化剂都需要在较高的温度下才能发生交联反应。因此采用固化促进剂以降低固化反应温度，缩短固化反应时间，是必要的。

1）亲核型促进剂　亲核型促进剂对胺类固化的环氧树脂起到单独的催化作用，而对酸酐类则起双重催化作用，即不但对酸酐而且对环氧树脂均起催化作用。

亲核型促进剂大多属于路易斯碱，它们对环氧树脂具有较强的催化活性，路易斯碱性越强，取代基的空间位阻越小，活性越大。有一些叔胺的盐类配合物如 DMP-30 的三(2-乙基已酸）盐和羧酸酯、甲肼以及由环氧化合物合成的氨基亚胺盐等，在室温下处于稳定的状态，使胶液的适用期大大延长；在加热 100℃左右下则迅速分解产生叔胺，发生催化效应，像这类催化促进剂被称为潜伏性促进剂。

2）亲电型促进剂　亲电型促进剂主要是采用路易斯酸（BF_3、PF_5、AsF_5、SbF_6、SnCl）及其络合物。有机酸、醇或酚对环氧树脂、酸酐固化反应的催化作用是先经过络合态，再生成固化交联结构。因 BF_3 及其配合物的适用期过短，实用性欠缺；有机锡类价格较贵，故较少应用。有人合成了一种 π-芳烃铁盐配合物。此类配合物即使在室温下与环氧树脂的配合物也是稳定的。在所定温度下加热便能迅速反应，具有潜伏性促进剂的特点。

3）金属羧酸盐促进剂　在环氧树脂与酸酐类进行交联固化反应时，采用金属羧酸盐做促进剂，金属羧酸盐中的金属离子在反应前期有空轨道能与环氧树脂形成配位配合物进行催化聚合反应，后期由于固化反应体系放热量的增加，金属羧酸盐解离，这样由羧酸根阴离子进行催化聚合反应。它具有两种不同的催化机制，使交联体系固化物中既有酯键又

有醚键结构。常用锰、钴、锌、钙和铅等的金属羧酸盐作为促进剂，并在实际生产中得到引用。有人又在金属乙酰丙酮盐类做了一些工作，此类促进剂在常温下适用期长，可以作为环氧树脂固化反应中的潜伏性促进剂，其促进催化机理与金属羧酸盐一样。

3.7 常用添加剂

3.7.1 稀释剂

环氧树脂要求的黏度依用途的差别而定，例如涂料、浇铸和浸渍等用途所要求的黏度比液态的 DGEBA 树脂的黏度还要低。当然，各种用途不同，要求其黏度大小也不一样。高黏度环氧树脂可加入稀释剂来降低环氧树脂体系的黏度和改进工艺性能。通常稀释剂按机能分为非活性稀释剂和活性稀释剂。

1）非活性稀释剂　非活性稀释剂与环氧树脂相容，但并不参加环氧树脂的固化反应，因此与环氧树脂互容性差的部分在固化过程中分离出来，完全互容的部分也依沸点的高低不同而从环氧树脂固化物中挥发掉。由于这种活性稀释剂的加入，环氧树脂固化物的强度和模量下降，但伸长率得到了提高。最常用的非活性稀释剂有邻苯二甲酸二丁酯及二辛酯（见表 2.5-50）。添加 17 份的邻苯而甲酸二丁酯使双酚 A 型环氧树脂的黏度从 15 Pa·s 降至 4 Pa·s。此外丙酮、松节油、二甲苯亦可作为非活性稀释剂。某些酚类化合物同样可作为稀释剂，同时又是胺类固化剂的活性促进剂，如煤焦油。煤焦油中的酚类化合物可以和环氧基发生反应，添加环氧树脂量的 10% ~ 20%，对环氧树脂固化物的性能影响不大，这主要用作涂料，煤焦油可以改善环氧树脂固化物的憎水性，但减弱了对酸和溶剂抵抗的能力。

表 2.5-50　环氧树脂常用非活性稀释剂

稀释剂	相对分子质量	沸点/℃	稀释剂	相对分子质量	沸点/℃
丙酮	58.1	56.5	乙酸乙酯	88.1	77.1
甲乙酮	72.1	79.6	苯二甲酸二甲酯	149.2	283.0
环己酮	98.1	156.0	苯二甲酸二丁酯	278.4	335.0
苯	78.11	80.1	苯二甲酸二戊酯	306.4	342.0
甲苯	92.1	110.8	苯二甲酸二辛酯	396.4	384.0
二甲苯	106.2	144.0	磷酸三乙酯	182.2	210.0
正丁醇	74.1	117.0	磷酸三丁酯	226.0	289.0
苯乙烯	104.1	146.0	磷酸三甲酚酯	368.4	240.0

2）活性稀释剂　活性稀释剂主要指含有环氧基团的低分子环氧化合物，它们可以参加环氧树脂的固化反应，成为环氧树脂固化物的交联网络结构的一部分。一般活性稀释剂分为单环氧基、双环氧基和三环氧基活性稀释剂。某些单环氧基稀释剂，如丙烯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚和苯基缩水甘油醚对于胺类固化剂反应活性就较大。某些烯烃或脂环族单环氧基稀释剂对酸酐固化剂反应活性较大。

总之，从改性环氧树脂材料的观点看，活性稀释剂的实用价值比非活性稀释剂高。例如在粘接、浇铸等情况下挥发有困难，因此非活性稀释剂可能带来阻碍环氧树脂的固化反应或者产生气泡等不利的结果；在这种情况下使用活性稀释剂可以得到满意的效果。选择活性稀释剂要适当，以求取得更好的效果。一般来说，选择活性稀释剂的条件应满足：①稀释效果好；②尽可能不损害环氧树脂固化物的性能；③卫生、安全性高，毒性刺激性小。从不损害环氧树脂固化物性能的观点看，双环氧基和三环氧基化合物性能优良，但却存在稀释效果差的缺点。

常用活性稀释剂列入表 2.5-51。

表 2.5-51　环氧树脂常用活性稀释剂

稀释剂名称	牌号	相对分子质量	沸点/℃	黏度/Pa·s
环氧丙烷烯丙醚	500	114	154	$(1 \sim 2) \times 10^{-3}$
环氧丙烷丁基醚	501	130	170	2×10^{-3}
环氧丙烷苯基醚	690	150	245	7×10^{-3}
二缩水甘油醚	600	131	103	6×10^{-3}
乙二醇二缩水甘油醚	512	174	175	0.1
对甲苯酚缩水甘油醚		164		
烯丙基缩水甘油醚		114	153.9	1.2×10^{-3}
苯乙烯氧化物	S0	120	191.1	1.99×10^{-3}
乙烯基环己烯单环氧化物		124	169/1 MPa	
乙烯基环己烯二环氧化物	6206	140	227	8×10^{-3}
二戊烯二环氧化物	6269	168	242	8.4×10^{-2}
3，4－环氧基环己烷甲酸－3′，4′－环氧基－6′－甲基环己烷甲酯	6201	280	215	1.81
3，4－环氧基环己烷甲酸－3′，4′－环氧基环己烷甲酯	6221	252	198	0.45 ~ 0.6
邻苯二酚二缩水甘油醚	222			
甘油环氧	662	300	> 300	0.15 ~ 0.20

3.7.2 增塑剂和增韧剂

1）低分子非活性增塑剂　能提高树脂体系的流动性，以利于浸润、扩散、吸附及成形操作，并能增加塑性，但强度及耐热性下降。常用的非活性增塑剂列于表 2.5-52。

表 2.5-52　环氧树脂常用的非活性增韧剂

名称	相对分子质量	相对密度	沸点/℃	外观
苯二甲酸二甲酯	194.18	1.193	283	无色液体
邻苯二甲酸二乙酯	222.24	1.118	295	无色液体
邻苯二甲酸二丁酯	278.35	1.050	335	无色液体
邻苯二甲酸二戊酯	306.39	1.022	342	无色液体
邻苯二甲酸二辛酯	396.41	0.987	384	无色液体
磷酸三乙酯	182.16	1.068	210	无色液体
磷酸三丁酯	226	0.973	289	无色液体
磷酸三苯酯	326.28	1.185	49 ~ 50(熔点)	白色结晶
亚磷酸三苯酯	310.28	1.184	360	无色液体
磷酸三甲酚酯	368.36	1.167	240	无色液体

2）活性增韧剂　是一类含活性基团和柔性链的聚合物。固化时与环氧树脂反应而交联，从而增加了固化大分子的柔顺性。若能形成微观多相结构，则韧性会大大提高，但耐热性、模量及强度会下降。常用的活性增韧剂列于表 2.5-53。

3）热塑性耐热聚合物增韧剂　用高模量、高耐热性的热塑性树脂如 PES、PEK、PEI 等与环氧树脂共混，在固化过程中形成微观多相结构，不仅韧性大幅度提高，而且耐热性和模量也不降低。

3.7.3　填料

填料可以赋予或提高固化物特定的性能，如触变性、阻燃性、减摩性、导电性等，以及降低成本。其特性见表 2.5-54。

表 2.5-53　环氧树脂常用的活性增韧剂

名称	特性
低分子量聚酰胺	聚酰胺通过分子结构中的胺基与环氧基反应，其用量范围很宽，可按固化物性能要求来选择，胺值为 200 的聚酰胺一般用量为树脂质量的 80%左右，胺值为 300 的聚酰胺一般为 45%左右
聚硫橡胶	通过分子结构中的巯基与环氧基反应，但反应很慢，聚硫橡胶易自动氧化而起缩合或加成作用，从而失去增韧作用
聚环氧氯丙烷	其用量为环氧树脂的 20%左右，它既能提高固化体系的韧性，又能改善其耐水性、耐老化性、耐燃性
聚丁二烯环氧树脂	其用量范围较宽，可根据具体要求确定用量，用于分子主链为 C—C 结构，本身的固化物韧性好，常用这一特性来改善双酚 A 环氧树脂的脆性
其他韧性环氧树脂	如聚二元醇二缩水甘油醚，亚麻油二聚体二缩水甘油酯
不饱和聚酯树脂	一些韧性较好的不饱和聚酯树脂，增韧效果很好
丁腈橡胶	一种是在分子结构中含有能与环氧基反应的基团的端羧基丁腈橡胶；另一种为一般的丁腈橡胶，前者效果大大超过后者，后者在使用前必须进行改性再使用

表 2.5-54　环氧树脂体系使用的填料及特性

填料	密度/g·cm^{-3}	表观密度/g·cm^{-3}	每 100 份树脂中填料近似添加量/份	特征	填料对环氧树脂体系的影响	
					工艺性	效果
粉状白垩	2.7	1.0～1.2	50～300	通常只用于室温固化体系	a，c，h	1，7，15
陶土	2.6	0.25～0.45	25～200		a，d，h	2，7
滑石粉	2.7	0.50～0.60	25～200	用于室温固化和加热固化体系	a，c，h	1，4，5，7，11
粉状板岩	2.5	0.45～0.70	25～150		c	2，5，7，14
粉状石英	2.65	1～1.10	100～400	供电器方面应用	(e) a，c	3，5，7，8，12，14
粉状瓷	2.4	1.0	100～400	用于室温固化和加热固化体系		
石英砂	2.65	1.3～1.6	300～700		(e) c	1，4，5，13，14
粉状云母	2.6～3.2	0.45～0.55	25～100		b，d	1，4，5，7，12，15
粉状软木	0.2～0.3	0.05～0.10	5～10	只用于室温固化体系	b，d，f，h	1，10，11，13，15
石墨	2.3～2.6	0.25～0.45	30～80	室温固化和加热固化体系	c，g	1，4，5，7，12，15
金属粉		各种金属不同		通常只用室温固化体系	c，e，g	1，4，6，7，8，9，12
未压缩二氧化硅	2.1	0.004 8	3～15	触变性	a，b，f	2，14
玻璃薄片	2.5		20～35	通常只用于室温固化体系	a，b，c，f	3，5，7，8，13，14

注：1. 工艺性：a—容易加颜料；b—添加少量填料，黏度大增；c—非常容易混合；d—不能很好地混合；e—迅速沉析；f—保持悬浮状；g—促进固化；h—有吸湿性。

2. 效果：1—机械加工性能优良；2—机械加工性能中等；3—机械加工性能差；4—滑动性能良好；5—耐磨性良好；6—减少放热效应；7—低收缩性；8—线膨胀系数低；9—相对密度高；10—相对密度低；11—抗冲强度高；12—热导率大；13—良好的热绝缘体；14—良好的电绝缘体；15—电绝缘性能差。

3.7.4　纤维及纤维制品

可以提高固化物的强度、模量、韧性、耐热性等。常用的纤维和纤维制品有玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维的等，以及它们的织物、毡等。

3.8 应用

从近年来环氧树脂的主要生产和消费地区（美国、西欧和日本）的消费构成来看，环氧树脂的最大消费领域是涂料，占总消费量的45%左右，其次是塑料领域（层压塑料、复合材料、模塑料、环氧砂浆及混凝土等），占35%左右，此外还用作胶黏剂等。

(1) 环氧层压塑料

环氧层压塑料具有优良的介电性能、力学性能、抗冲、抗振和吸振性能、耐腐蚀性能和耐热性能。其综合性能优于酚醛层压塑料。可用作结构材料、强电机械构件、印制电路板。

国产环氧层压塑料的技术指标可查阅下列国家标准：

GB 4724—84　印制电路用覆铜箔环氧纸层压板

GB 4725—84　印制电路用覆铜箔环氧玻璃布层压板

GB 5129.2—85　环氧层压纸板

GB 5129.5—85　环氧层压玻璃布板

GB 5131.2—85　环氧层压玻璃布管

GB 5133—85　层压棒

(2) 环氧复合材料

环氧复合材料具有密度小、比强度和比刚度大，各向异性和极大的材料可设计性，优异的介电性能和耐腐蚀性，工艺性好等优点。在航空、航天、军工等高科技领域，高档体育用品方面，绝缘材料及化工防腐蚀材料等方面得到广泛的应用。

(3) 环氧模塑料

环氧模塑料是环氧树脂的另一个重要的并具有发展潜力的应用领域。多采用干法生产，即将短切纤维和环氧树脂、固化剂及其他添加剂的粉末经高速混合后，在螺杆机或混炼机中热混、挤出、冷却、粉碎而得。也可采用湿法生产，即先将环氧树脂、固化剂配成胶液，浸渍纤维及其他添加剂，在捏合机中混合均匀，经撕松、凉干、预烘、冷却而成。可用压塑或传递模塑成形。能在低压下快速进行，生产效率高，制品质量好，成本低。可用作电子、电器的封装、绝缘、结构件以及机械和仪表的零件。环氧模塑料可分为通用级和电子工业级两类。

环氧模塑料的基本组成见表2.5-55。

表2.5-55　环氧模塑料的基本组成

主要原料	电子级	通用级
树脂	邻甲酚甲醛环氧树脂	邻甲酚甲醛环氧树脂，酚醛环氧，双酚A型环氧，缩水甘油胺
固化剂	酚醛树脂	酚醛树脂，潜性固化剂
固化促进剂	咪唑，DBU	咪唑，DBU
无机填料	熔融或结晶 SiO_2	熔融或结晶 SiO_2 等
增强纤维		玻璃、碳纤维
偶联剂	硅偶联剂	硅偶联剂
内脱模剂	蜡、硬脂酸盐	蜡、硬脂酸盐
着色剂	炭黑	炭黑等
阻燃剂	四溴双酚A环氧树脂、三氧化二锑等	四溴双酚A环氧树脂、三氧化二锑等

1) 电子工业级环氧模塑料　为了保护集成电路不受湿气、温度和外力冲击的影响，普遍采用环氧模塑料作封装。随着电子工业的飞速发展，集成度迅速从16 K比特飞跃到265 K比特。目前正在为1兆比特超大规模集成电路的工业化生产而努力。集成度的提高，元件的小型和扁平化都对环氧模塑料提出了更高的要求。

① 提高树脂纯度，避免集成电路的铝电极受到树脂中心 Na^+、Cl^- 的腐蚀。要求供应高纯度的邻甲酚甲醛环氧树脂。

② 实现封装料的低应力化，使封装后的集成电路在经受严格的冷、热冲击和高压水煮后不开裂。对策是降低线膨胀系数和降低模量。具体措施如：加入含量（体积分数）60%～70%的、平均粒度为6～8 μm的球型 SiO_2；用硅橡胶、丁腈橡胶等增韧或改变环氧树脂的分子结构，如用长链烷基取代部分次甲基；在树脂分子结构中引入萘、环戊二烯、氟原子等以降低高压蒸煮后的吸水率。

③ 环氧模塑料的系列化，以适应不同集成电路的要求。

2) 通用级环氧模塑料　主要用于制造电器、仪表、机械等的绝缘件和结构件。对树脂纯度的要求没有电子级的高，但对力学性能（如对耐湿热性、耐冲击性以及强度）要求很高。

3.9 生产企业

大日本油墨公司环氧树脂、东都化成公司环氧树脂、三井石化产品、EMS-Chemin AG环氧树脂、CIBA Co.、陶氏化学公司、Shell环氧树脂、Leuna公司环氧树脂、旭电化公司产品、时庆实业股份有限公司、必得利（Bitrez公司）、无锡市阿尔兹化工有限公司、日本三友环氧树脂产品介绍、EMS-CHEMIE AG Co.、杜邦公司、真时贸易有限公司等。

4 不饱和聚酯树脂及其塑料

4.1 合成

不饱和聚酯树脂（uP或uPE）的合成工艺基本上可分为三个阶段。

第一阶段　使二元羧酸和二元醇进行缩聚反应，产生不饱和的长链型聚酯分子。

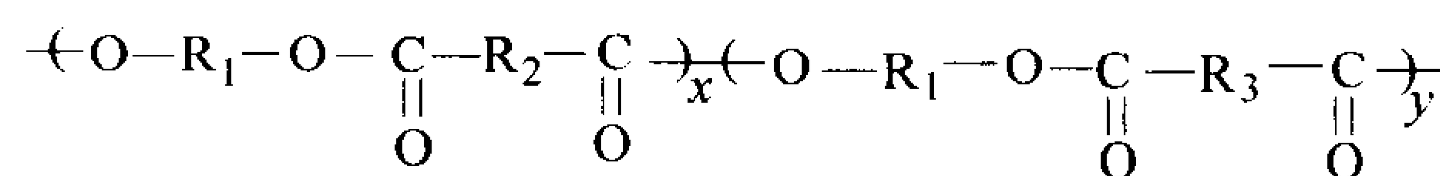
第二阶段　将缩聚产物稀释并溶解到不饱和的单体中，成为黏稠液体，即为树脂产品。为了防止树脂在使用前或储存中发生交联固化，在树脂中需加阻聚剂。

以上两个阶段一般是在树脂生产过程中连续完成的。

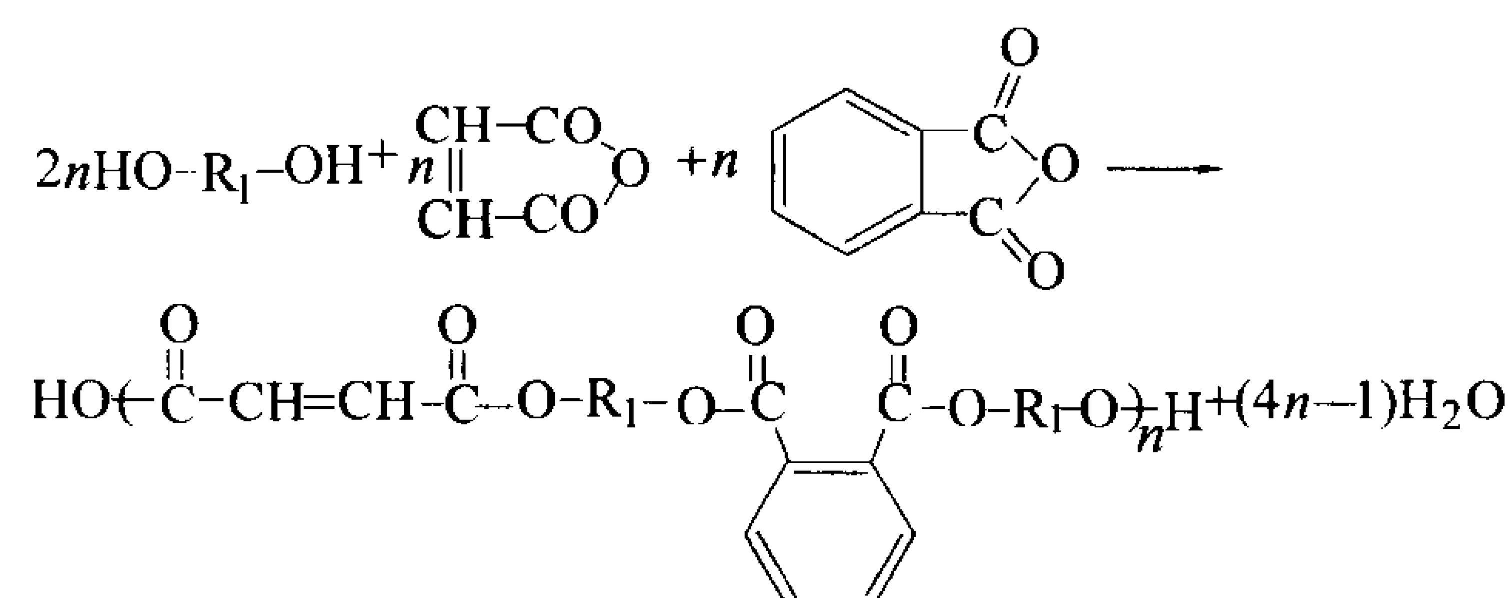
第三个阶段，在加工制作各种制品的过程中，加入引发剂和促进剂（有时促进剂已由树脂制造厂加入），并和各种增强材料、填料等混合，按一定的工艺条件，使树脂发生交联固化反应，同时成形为一定规格、形式的制品。

通用型不饱和聚酯的合成路线如下：

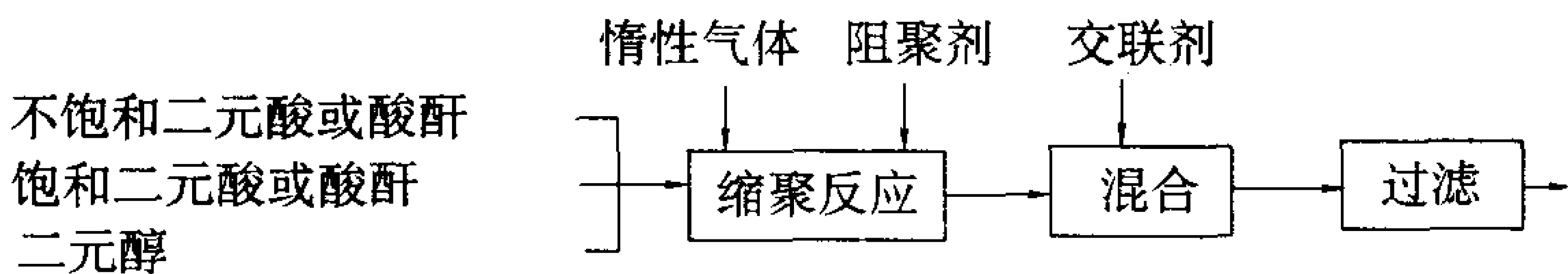
通用型不饱和聚酯的化学组分为乙二醇或丙二醇（R_1）、邻苯二甲酸酐（R_2）与顺丁烯二酸酐（R_3），按 $R_1:R_2:R_3=2.20:1.00:1.00$ 的物质得之比进行缩聚的产物。其结构式为：



R_1、R_2、R_3 按上述规定的物质得之比在160～210℃温度下熔融缩聚，得到线型缩聚物，然后加入环烷酸等稳定剂及交联剂苯乙烯，在70～95℃下混合即可得到黏稠的液体树脂。反应式为：



其工艺流程为：



改变 R_1、R_2、R_3 及其配比，可以制备出不同类型的不饱和聚酯树脂。

4.2 制品性能

4.2.1 性能

在室温下，不饱和聚酯是一种黏稠流体或固体，易燃、难溶于水，可溶于乙烯基单体和酯类、酮类等的有机溶剂中。它的相对分子质量大多在 1 000～3 000 范围内，没有明显的熔点。

不饱和聚酯与乙烯基单体混溶而成不饱和聚酯树脂。不饱和聚酯树脂的相对密度在 1.10～1.20 左右，固化时体积收缩率较大，固化树脂的一些物理性质如下：

1）耐热性 不饱和聚酯树脂的耐热性不高，绝大多数树脂的热变形温度都在 50～60℃，一些耐热性好的树脂其热变形温度可达 120℃，热膨胀系数 α_1 在 $130 \sim 150 \times 10^{-6}$/℃左右。

树脂制成制件后，在热处理时会继续固化，这样能改进制件的某些性能，如树脂的内应力消除、硬度增高、吸水率降低、介质损耗减少。树脂中加入三氧化二锑、四氯代邻苯二甲酸酐等阻燃剂，可赋予树脂以耐燃性。用三聚氰酸三丙烯酯代替苯乙烯与邻苯二甲酸二丙烯酯作交联剂，可使树脂的耐热性大为提高。

2）力学性能 不饱和聚酯树脂的力学性能比较好，它具有较高的拉伸、抗弯、抗压等强度，见表 2.5-56。

表 2.5-56 通用刚性不饱和聚酯树脂力学性能

性能	数值
拉伸强度/MPa	42～71
拉伸弹性模量/MPa	$2.1 \times 10^3 \sim 4.5 \times 10^3$
伸长率/%	1.3
压缩强度/MPa	92～190
弯曲强度/MPa	60～120

3）耐化学腐蚀性能 不饱和聚酯树脂耐水、稀酸、稀碱的性能较好，耐有机溶剂的性能差。同时，树脂的耐化学腐蚀能力随化学结构和几何形状的不同，可以有很大的差异。

已固化的不饱和聚酯对非氧化酸、酸性盐及中性盐的溶液以及极性溶剂是稳定的，但经不住碱、酮、氯化烃类、苯胺、二硫化碳及热酸的作用，碱和热酸能使树脂水解。

4）介电性能 不饱和聚酯树脂的介电性能良好，见表 2.5-57。

表 2.5-57 通用刚性不饱和聚酯树脂的介电性能

性能	数值
体积电阻/Ω·cm	10^{14}
击穿电压，kV·mm^{-1}	15～20
介电常数（60 Hz）	3.0～4.4
功率因数（60 Hz）	0.003
耐电弧性/s	125

5）耐光性 已固化的树脂可以是透明的或不透明的。树脂的耐光性较差，受波长 39 nm 以下的光线作用后颜色变黄。若加入2－羟基－4－甲氧基二苯甲酮水杨酸苯酚酯，则树脂的耐光性可提高。引发剂对已固化树脂的耐光性有很大影响，采用过氧化二苯甲酚与叔丁基过氧化氢时效果较明显。

6）不饱和聚酯树脂的综合性能 见表 2.5-58。

表 2.5-58 通用不饱和聚酯树脂的性能

	项目	试验方法	单位	通用树脂		
				高反应性	中反应性	低反应性
				8009	8010	FG104N
树脂液	黏度	JIS K6901	Pa·s	10	10	4
	常温凝胶时间	JIS K6901	min	14	14	14
	高温凝胶时间	JIS K6901	min	4	3.8	58
	最小固化时间	JIS K6901	min	5.5	5.8	8
	最高放热温度	JIS K6901	℃	225	210	200
	相对密度	JIS K6901		1.126	1.130	1.017
浇注体	相对密度	JIS K7112		1.209	1.230	1.188
	固化收缩率/%	按相对密度差		6.9	8.1	6.8
	热变形温度	JIS K7207	℃	114	93	78
	巴氏硬度	JIS K6919		47	46	45
	吸水率(2 4h)/%	JIS K6919		0.31	0.25	0.27
	耐燃性	JIS K6919				
	耐碱性	JIS K6919	h			
	抗弯强度	JIS K6919	MPa	107.91	131.45	114.78
	弯曲弹性模量	JIS K6919	MPa	4218.3	4512.3	4 610.7
	拉伸强度	JIS K6919	MPa	70.63	65.73	62.78
	拉伸弹性模量	JIS K7113	MPa			
	拉伸伸长率/%	JIS K7113		2.0	2.2	2.2
	抗压强度	JIS K6919	MPa	15.0	14.8	13.7
	抗冲强度(简支梁)	JIS K6911	kJ/m^2	2.0	2.2	2.1
	相对介电常数	JIS K6911		3.2	3.2	3.1
	体积电阻率	JIS K6911	Ω·cm	12.6×10^{14}	6.7×10^{14}	6.7×10^{14}
	介电强度	JIS K6911	kV/mm	15	16	15
	耐电弧性	JIS K6911	s	99	92	
层合制品或成形制品	玻璃纤维含量/%			65（布）	66（布）	30（毡）
	巴氏硬度	JIS K6919		70	69	49
	抗弯强度	JIS K6919	MPa	497.37	504.23	187.37
	弯曲弹性模量	JIS K6919	MPa	21876.3	23740.2	6867
	拉伸强度	JIS K6919	MPa	358.01	376.70	110.85
	拉伸弹性模量	JIS K7113	MPa			9515.7
	抗压强度	JIS K6919	MPa	353.16	319.81	144.21
	抗冲强度(悬臂梁法)	JIS K6919	kJ/m			46.7

4.2.2 不饱和聚酯树脂及其模塑料的组成与性能的关系

不饱和聚酯树脂是线型不饱和聚酯与有聚合能力的单体形成的溶液，在受热或加入引发剂条件下发生交联反应而生成体型结构的聚合物。如果在其中再加入填料、染料及润滑剂等，便构成了不饱和聚酯模塑料。

1）线型结构的不饱和聚酯　如前所述，聚酯可由不饱和酸与二元醇的缩聚反应制得，亦可由饱和与不饱和酸的混合物同二元醇的缩聚反应而制备。

对缩聚反应产物的要求是使树脂具有浆液似的稠度，相对分子质量在2 000～3 000之间，聚合度在12～23的范围内。

一般，聚酯的性能不但与所用酸和醇的性质有关，而且与反应中所用的饱和二元酸同不饱和二元酸的用量比，以及聚酯中具有能进一步发生交联的基因的性质和聚酯的相对分子质量均有很大的关系。

二元酸和二元醇反应所允许进行的时间取决于聚酯的平均相对分子质量和黏度，聚酯的相对分子质量越高，分子中的不饱和键越多，固化越快。随着相对分子质量的增加，固化后的聚酯的拉伸、弯曲和抗冲强度都增高。

在聚合过程中，选用的饱和酸与不饱和酸的比例可以影响聚酯与单体发生加聚作用时的交联密度。当不饱和酸的含量低时，三位维交联的结构比较松散地连接在一起，随着不饱和酸含量的降低，固化速度减慢，固化后树脂的柔韧性增加，但热变性温度和耐化学腐蚀性却随之降低，这是双键间平均距离增大而使交联键数减少的缘故。在所有的二元醇中，以乙二醇为基础的聚酯较以其他二元醇为基础的聚酯有较硬的结构，在非极性溶剂中的溶解度也较小。在缩聚反应中，若增加二元酸混合物中不饱和酸的用量，则产物硬度增大，弹性降低。

聚酯分子中若含有顺丁烯二酸或反丁烯二酸的双键不饱和基团，则能与其他不饱和化合物起反应，且反应速度很快。若含有不饱和的烯丙基（$CH_2=CH-CH_2-$），一般是树脂本身聚合，而与其他单体作用则很困难。

2）交联单体　用作交联剂的单体，应易与聚酯混溶，且其聚合的反应速度快。乙烯基化合物的反应能力大，在室温下就能与聚酯反应。烯丙基化合物反应能力最小，在高温下才能发生反应。丙烯酸与甲基丙烯酸类单体介于上述两种单体之间。

不饱和聚酯常采用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二丙烯酯、三聚氰酸三丙烯酯作为交联剂。

苯乙烯是一种较适用的交联剂。含苯乙烯的聚酯与引发剂掺合后，能在室温或较高的温度下固化成富有弹性或坚硬的产品，且具有优异的电绝缘性能。但苯乙烯耐热性差，在较高的温度下交联会破裂，且氧能阻止其发生交联反应，使产品表面发黏。

甲基丙烯酸甲酯能使固化的聚酯具有良好的耐候性，适用于制造透明的产品。

邻苯二甲酸二丙烯酯适用于制造介电性能良好的聚酯产品。三聚氰酸三丙烯酯可使聚酯产品具有高度的耐热性（200℃以上）与良好的力学性能，但它与聚酯的混溶物黏度过高，成形加工困难。

3）引发剂和促进剂　正确选择引发剂，提高引发剂的用量和固化温度，均可加速聚酯的固化进程。但是，引发剂用量过多，会使产物的相对分子质量变低，力学性能变差；引发剂的用量过多，还会使反应速度加快，致使单位时间内放出的热量增多，导致聚酯在迅速固化中急剧收缩而使产品产生裂纹。为了缩短反应周期，提高引发剂的引发效率，既使引发剂用量少，又能加速固化过程，常采用促进剂来达到此目的。促进剂容易吸收引发剂放出的氧，从而促使引发剂分解成游离基，加速聚合反应的进行。有的促进剂也可加速聚酯热固化或冷固化的进程。聚酯的固化，亦可采用偶氮化合物作引发剂，它不会使聚合物氧化，也不会使染料变色。

4）阻聚剂　不饱和聚酯由于有双键的存在，使其与交联单体的混合物不能长期存放，因此在室温以及氧、光和氧化物的作用下，混合物的黏度会逐渐增加而固化。为了防止这一现象的发生，常在混合物中加入阻聚剂。聚酯缩聚反应时，添加阻聚剂以防止高温交联反应的发生。

5）填料　为了减少聚酯在固化时的收缩率，并降低产品的成本，常在物料中加入纤维状或粉状的填料。填料的粒子应在1～3 pm之间，应容易分散于树脂中，密度应尽可能小，尽量不含金属杂质。

6）颜料　不饱和聚酯可用内着色法和外着色法染色。选用的颜料应能耐光、耐热，具有高度的覆盖能力与强烈的色彩，并对树脂与过氧化物具有化学惰性。

应注意，某些颜料（如氧化铁和氧化锌）可加速不饱和聚酯的固化。

7）润滑剂　为了改善填料用量较多时树脂的流动性，常添加0.1%～0.2%的润滑剂。常用的润滑剂有硬脂酸铝和硬脂酸锌。

4.3　成形方法及工艺

不饱和聚酯成形好，可适于各种各样的成形方法。各种成形方法所要求的一般工艺性能如表2.5-59所示。

表2.5-59　各种成形方法所要求的一般工艺性能

成形方法	成形工艺的概要	成形工艺对树脂性能的要求
手糊成形	在模具上用辊子使树脂浸渍玻璃纤维及其织物并赶走气泡，以手工基层，这是最基础的成形工艺。常温固化时，要在已加有钴类催化剂的触变性树脂中加过氧化甲乙酮，用量为0.5%～2%	1）浸渍脱泡好（成形温度下黏度以0.2～0.5 Pa·s为宜） 2）无流挂现象（垂直部分积层时用触变性高的树脂，触变度1.2～4） 3）积层后固化迅速，固化放热及收缩小 4）苯乙烯挥发量小 5）层间黏结性好
喷射成形	把无捻粗纱，一边切断，一边与树脂同时喷射到模具上，然后用辊子脱泡。成形温度，固化系统都和手糊相似。触变性一般稍高为好。树脂供给方法，有单釜式（树脂中加入促进剂）和双釜式（固化剂和促进剂分别加入两桶中）	除了与手糊成形对树脂的要求外，还要求如下性能： 1）触变性恢复更早 2）黏度受温度的影响小 3）双釜式供给树脂时适用期要求长，加入钴促进剂以后黏度不增加

续表 2.5-59

成形方法		成形工艺的概要	成形工艺对树脂性能的要求
胶衣制作		胶衣可提高制品的耐久性及美观性能，通常用着色树脂涂上 0.3～0.5 mm 厚的薄层，然后再手糊成形和喷射成形。这种胶衣层也可喷涂也可刷涂	1）成形时不流挂且流平性、脱泡性好（黏度 1.5～3.0 Pa·s，触变度 4～6） 2）色调均匀，不浮色 3）固化快，不产生皱缩，与积层树脂黏结性好
袋压成形		在阴模或阳模上把玻璃纤维增强材料积层，再放置橡胶袋，通过加压或减压成形，适合制作要表面光滑的凹槽型制品，成形条件为 25～100℃、0.1～0.5 MPa 压力	1）浸渍性好，易脱泡 2）固化快，固化放热收缩小
树脂注射成形		在下模上放好成形坯或连续纤维毡，然后合模，把硬化剂促进剂加入树脂中后，靠压力注入模具内，浸渍玻璃纤维，利用固化反应热来使制品完全固化，成形条件 25～60℃，0.2～0.5 MPa。是一种苯乙烯挥发量少，卫生，适合中量生产的成形法	1）低黏度浸渍性好 2）因为容易生产树脂集聚，所以要求树脂不容易产生裂纹 3）固化快，固化放热收缩小
冷后成形		用热导率小的树脂及阳、阴模具，利用树脂的固化放热来压制成形（也有的采用加热模具的办法），成形条件通常是 0～0.5 MPa 的压力、25～70℃、5～20 min	1）固化迅速 2）耐裂纹性好 3）浸渍性好
金属对模模压成形	预成形模压	在加热的金属模上，把由短切玻璃纤维无捻粗纱和中间粘结剂制成的预成形坯放入。再倒上由树脂、填料色浆、固化剂、内脱模剂等配制成的混合物，合模压制成形。根据制品尺寸、形状对性能的来决定采用通用树脂还是低收缩树脂。压制条件通常为 110～140℃、1.0～3.5 MPa 压力	1）固化收缩小，耐裂纹性好，光泽好 2）对预成形坯浸渍好 3）适用期长，固化快 4）填料和颜色容易分散难以混入气泡 5）脱模性好，对模具无污染
	片状模塑料模压	将短切纤维或玻璃毡用由树脂、固化剂色浆、内脱模剂等配制成的树脂糊浸渍、稠化后制成无粘性片材（SMC），再将这种片材裁成适当尺寸、放入模具中加热压制成形。深槽型的产品成形时压力要高。比预成形模压所用压力高	1）增稠特性稳定（酸值、水分等的波动小） 2）适用期长，固化快 3）尺寸精度高，易脱模、模具污染少
	预混料及团状模塑料模压	把树脂、固化剂、短切纤维（常为 6 mm）、填料、色浆、内脱模剂等在捏合机中混炼成料团，再经加热加压成形。在这种料团中加入增稠剂和热塑性聚合物制成的不黏的及低收缩的料团叫团状模塑料（BMC），它比片状模塑料成形压力高	除与片状模塑料有同样的性能要求外，还要求树脂黏度比片状模塑料用的树脂黏度大几帕秒～数百帕秒。这是因为它一般用于复杂制品的成形，所用压力较高
注射成形		用预混料制成流动性好的颗粒状，能够用注射成形机成形的料粒 通常用固体不饱和聚酯树脂和交联单体组成，再加入 3 mm的短切纤维制成干式预混料颗粒再于 140～200℃成形	1）固体不饱和聚酯软化点高，流动性好 2）固化快 3）适用期长 4）与填料亲和性好
纤维缠绕成形		使无捻粗纱通过浸胶槽，一边浸渍树脂一边缠到芯模上，然后放入固化炉中成形，可得到机械强度非常高的制品	1）树脂对无捻粗纱浸渍快，黏结性好 2）适用期长，固化快 3）延伸率高，耐裂纹性良好
挤拉成形		以无捻粗纱为增强材料在浸胶槽中浸渍含有固化剂和促进剂的树脂，然后引入模具中定形，并固化得到制品，杆、管、槽、型材等断面尺寸相同，要求单向强度的制品都可用此法连续成形，加入填料可提高产量，降低成本	与纤维缠绕成形相同
连续板成形		在玻璃纸或聚乙烯醇等薄膜上，连续加入已配合好固化剂（和促进剂）的树脂，分散短切纤维或玻璃毡，用辊子进行浸渍脱泡，上面再覆盖脱模用薄膜，引入固化炉同时使其赋形，（波纹形）固化后得到制品。固化炉温度通常是 60～140℃	1）对无捻粗纱浸渍快、脱泡性好 2）适用期长、固化快 3）具有适当的成毡期 4）能与脱模薄膜很好的分离 5）不产生翘曲和裂纹

纤维增强不饱和聚酯（FRP）的成形方法见表 2.5-60。　各种方法所占比重见表 2.5-61。

表 2.5-60 FRP 成形方法分类

- 纤维增强不饱和聚酯成形法
  - 胶体涂覆法
  - 积压成形法
    - 手工积层法（HLU）
    - 喷涂积层法（SU）
  - 模袋成形法
    - 减压模袋法（VB）
    - 加压模袋法（PB）
    - 高压釜加压模袋法（APB）
  - 辊压制板法（RT）
  - 注射成形法
    - 树脂注射成形法（RI）
    - 真空加速注射成形法（VARI）
  - 冷压成形法（CP）
  - 少品种大批量生产成形法
    - 压制成形法
      - 塑坯预热盘料模压法（MMD）
      - 薄板模压法（SMC）
      - 整体模压法（BMC）
    - 模内涂饰法（In - mold coating）
    - 缠绕成形法（FW 法）
    - 连续成形法
      - 波纹板、平板连续成形法（Con）
      - 牵引成形法（Pu）
    - 注射成形法 BMC 注射成形法（BMC - I）
    - 纤维增强树脂注射成形法（R - RIM）

表 2.5-61 FRP 各种成形方法的相对密度

项目	HLU	SU	模压法	其他压制法	FW	连续成形	其他	合计
相对密度/%	28	15	33	4	8	8	4	100

4.4 改性

改变不饱和聚酯的原料组成可得到具有不同特征和用途的产品，例如改变其韧性、柔性、化学稳定性、光稳定性和阻燃性等。

4.4.1 改进韧性（韧性不饱和聚酯树脂）

采用一缩二乙二醇或一缩二乙二醇与乙二醇的混合物（R_1）、顺丁烯二酸酐（R_2）及邻苯二甲酸酐（或间苯二甲酸、己二酸）（R_3），将它们按适当的物质的量之比熔融缩聚而制得线型结构聚酯，然后加入阻聚剂和交联剂苯乙烯，可制得一定黏度的液体树脂。其浇铸制品的韧性和抗冲强度好，其他性能与通用型相似。玻璃钢适宜室温低压成形或热压成形，马丁耐热达 275℃。

4.4.2 改进柔性（柔性不饱和聚酯树脂）

以一缩一乙二醇或其他二元醇（R_1）、顺丁烯二酸酐（R_2）、邻苯二甲酸酐或乙二酸（R_3）缩聚物，再与苯乙烯交联的产物。产品具有高度柔韧性，浇铸件的伸长率大、抗冲强度比通用型高。适宜室温接触成形和热成形。

缩聚物常用来调节其他不饱和聚酯树脂的黏度，以改善层合、浇铸制品的韧性和加工性能，可用于线圈的浸渍。

4.4.3 耐化学性不饱和聚酯

1）间苯二甲酸型不饱和聚酯　以二元醇（R_1）、间苯二甲酸（R_2）酯化，再与反式丁烯二酸（R_3）缩聚而成的树脂，浸渍玻璃纤维时应加苯乙烯（交联剂）和阻聚剂。

间苯二甲酸型的特征是对玻璃纤维浸润能力好和对钢材粘接性好，热变形温度高，耐水性、化学稳定性好，耐低浓度酸、碱、盐及有机溶剂。

这种不饱和聚酯适宜室温低压成形和热成形，特别适合于缠绕成形；用作耐热制品，可在 100℃下长期使用。常用作耐蚀化工设备及钢质设备的防腐层或衬里。

2）双酚 A 型不饱和聚酯　以双酚 A 衍生物（R_1）与少量二元醇及反式丁烯二酸（R_2），有时加适量饱和二元酸（R_3）缩聚而成。其化学稳定性好，耐多种有机溶剂、酸、氧化性酸、低浓度碱、耐热性不如间苯二甲酸型不饱和聚酯。

3）双酚 A 与对苯二甲酸共混型不饱和聚酯　在聚合釜中，以草酸亚锡为催化剂，加入双酚 A（或其衍生物）、对苯二甲酸，并通入氮气加热到 200～230℃，连续反应 12 h 后冷却至 70℃，再加入富马酸并加热到 200℃，反应 9 h 后加入阻聚剂，把生成物溶于 50% 的苯乙烯中，即可制成该树脂。

4）对苯二甲酸型不饱和聚酯　它是用对苯二甲酸（或含对苯二甲酸的酯，如 PET，PBT 等）、二元醇和顺丁烯二酸酐经酯化反应而制得。如果其中对苯二甲酸是它的对应酯类，则必须先使其在加热和催化剂存在下，用二元醇通过酯交换和断链，生成相对分子质量不等的二元醇或二醇酯；然后在醇解产物中加入顺丁烯二酸酐（MA），使其进一步发生酯化生成不饱和聚酯。

4.4.4 光稳定性不饱和聚酯

以丙二醇（R_1）、顺丁烯二酸酐（R_2）和邻苯二甲酸酐（或四氢邻苯二甲酸酐）（R_3）预缩聚，再加苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯混合物（交联剂）即可成形。

产品耐候性（特别是耐光性）、透光性（70%～80%）好，黏度低，浇铸件的折射率近于玻璃。适用于室温接触成形、浇铸成形，用作透明、采光用玻璃钢，如车厢、天窗、农用温室、透光波纹瓦、太阳能工程等。

4.4.5 自熄性不饱和聚酯

用卤素二元醇（R_1）、顺丁烯二酸酐（R_2）和邻苯二甲酸酐（R_3）缩聚，成形前加入苯乙烯、阻聚剂混溶，可再加入 3%～5% Sb_2O_3 及其他阻燃剂。

具有自熄性，加阻燃剂后耐燃性更佳，耐热性、介电性、化学稳定性较好。

采用室温接触成形，制造防火及防腐蚀玻璃钢制品，如波纹瓦、门窗、车身、船体、化工设备、管材、凉水塔。也可用模压法制造耐燃电器部件和耐电弧制品。

4.4.6 低毒、低发烟性难燃不饱和聚酯

在不饱和聚酯中加入消烟剂（水合氧化铝、氧化锑、乙酸铁等），用丙烯酸酯作交联剂。产品难燃，燃烧时发烟性低、毒性小。产品用一般玻璃钢的成形方法。用途主要是化工设备部件和建筑材料，也可用于模塑制品和涂层。

4.4.7 耐高温不饱和聚酯树脂

以乙二醇、顺丁烯二酸酐与邻苯二甲酸酐或 3，6－内次甲基四氢邻苯二甲酸酐熔融缩聚，以三聚氰酸三烯丙酯为交联剂，并加阻聚剂而得的聚酯。用于热固化低压成形，玻璃钢产品在 260℃仍保持良好的强度和稳定的高频介电性能。

4.4.8 低收缩不饱和聚酯树脂

一般不饱和聚酯在固化时收缩率大，约 7%～8%，若采用聚甲基丙烯酸酯、PS、邻苯二甲酸二烯丙酯等聚合物的苯乙烯溶液，以微细粒子分散于反应活性很高的聚酯树脂中，固化后从宏观看收缩率为 2%～3%。其他性能与一般 UP 类似。这种产品用于要求精度高的结构部件。

4.4.9 透明不饱和聚酯

透明型不饱和聚酯树脂通常用于生产通明板材如波纹瓦。在连续制板中常用的增强材料是短玻璃纤维毡（未加黏接剂）；手糊成形法制板绝大多数使用短切玻璃纤维原毡（加有少量溶解度大的黏结剂）；手糊成形其他制品通常采用无碱玻璃纤维布。

4.5 增强塑料及常用增强剂

4.5.1 不饱和聚酯增强塑料

将不饱和聚酯浸涂于片状或纤维状的材料上，经固化成形而制得的塑料，通称不饱和聚酯增强塑料，典型的制品为玻璃钢。

1）成形方法 以玻璃纤维为填料的不饱和聚酯玻璃钢可用接触成形、真空成形、卷绕、连续成形等方法成形。一般可根据制件的大小、形状而采用不同的成形方法。

由于不饱和聚酯树脂成形时不需要较大的压力，因此模型可不使用耐压力的钢材，而采用价廉的石膏、水泥、木材及金属铸品等。使用非金属材料的模型时，为了便于脱模，最好在模壁上覆盖一层聚乙烯醇薄膜、硝化纤维薄膜式玻璃纸、或涂抹石蜡、有机硅油等。

成形过程中应注意玻璃纤维间的空气泡应全部赶出，否则会影响制品的耐火焰性和力学性能。

根据固化剂的不同，可在常温或受热情况下固化成形。生产大型制件时，多采用常温固化，开始凝胶的时间则因引发剂的种类、引发促进剂的用量而有所不同，可根据具体情况进行选用。

2）玻璃钢的性能 玻璃钢的力学性能与树脂的种类、单体（交联剂）的类型、数量、玻璃纤维的强度以及树脂与玻璃纤维的粘接力和树脂与填料的比例等因素有关。

玻璃钢的化学性能亦决定于树脂的种类和单体的性质。

末增强的不饱和聚醋塑料与用玻璃纤维增强后的层压塑料及金属的性能比较见表 2.5-62。

表 2.5-62 玻璃增强聚酯塑料与金属的比较

性能	增强的聚酯树脂			纯聚酯树脂	结构钢	铝合金
	玻璃绳索	玻璃布	玻璃毡			
拉伸强度/MPa	833.5	176.5 ~ 343	132.3 ~ 205.9	41.2	686.3 ~ 823.5	68.63 ~ 245.1
密度/g·cm^{-3}	1.9	1.7 ~ 1.9	1.5 ~ 1.6	1.8	7.8	2.7
比拉伸强度	4 400	1 100 ~ 2 100	800 ~ 1 500	350	800 ~ 1 100	300 ~ 1000
抗压强度/MPa	480.4	205.9 ~ 245	176.5	147.1	343.1 ~ 411.8	68.6 ~ 107.8
抗弯强度/MPa	1 029.4	13.7 ~ 20.6	186.3 ~ 215.7	88.2	411.8 ~ 451	68.6 ~ 176.5
弹性模量/MPa	41.2	13 720.6	8.2 ~ 11.7	2.1	205.9	68.6
抗冲强度(未缺口)与钢比较/kJ·m^{-2}	156	56	44	7	100	44
吸水率（24 h）%	0.15	0.2 ~ 0.5	0.4 ~ 1.0	0.4		
热导率/W·（m·K）$^{-1}$	0.433	0.288	0.245	0.173	43.3	201.9
线膨胀系数/10^{-6}·K^{-1}	7	10	25	100	12	23
制品的玻璃纤维含量/%（质量）	70	60	35			

4.5.2 常用增强剂

增强塑料的性能除与所用树脂的类别有关系外，还决定于所用增强剂的类别和性能。

（1）玻璃纤维

玻璃纤维的主要成分是铝硼硅酸盐和钙钠硅酸盐。含前者多的常称为无碱或低碱玻璃纤维（E－玻璃纤维），含后者多的常称为有碱或中碱玻璃纤维（A－玻璃纤维）。区分的标准是它所含的碱金属氧化物（以 R_2O 表示）的百分率。中碱玻璃纤维的 R_2O 含量（质量）是 6% ~ 12%，低碱是 2% ~ 6%，无碱的是在 2%以下。此外，还有特种玻璃纤维，例如由纯镁铝硅三元组成的高强度玻璃纤维（S－玻璃纤维）和由镁铝硅系组成的高弹玻璃纤维（M－玻璃纤维）等。

任何种类的玻璃纤维拉伸强度均与其直径和长度有关，其中以细而短的强度高。

玻璃纤维的耐热温度为 300℃，比热容为 0.8 kJ/（kg·K）的热导率约为 0.86 W/（m·K），线膨胀系数为 4.8×10^{-6}/K，电绝缘性能良好。

玻璃纤维可以制成各种玻璃纤维织物，如玻璃绳、玻璃布、平纹布、斜纹布、缎纹布、单向布、玻璃布袋、无捻粗纱、无捻粗纱布、短切纤维、短切纤维毡、表面毡和连续玻璃纤维毡等。

要使玻璃纤维增强塑料的强度提高，则玻璃纤维和树脂之间的粘接力必须很强，为此可在玻璃纤维的表面涂覆偶联剂，也可以加在树脂中进行表面处理。

为了特殊需要，还可使用耐高温玻璃纤维，如石英纤维，高硅氧玻璃纤维和铝硅酸盐玻璃纤维；也可以使用高强度玻璃纤维，如镁铝硅酸盐和硼硅酸盐，系统的 S-玻璃纤维以及含氧化铍的高模量玻璃纤维。

（2）特种无机纤维

1）碳纤维 这种纤维是由黏胶纤维、聚丙烯腈、木质素和特种沥青等制得的。除氧化环境外，它可于 3 000℃高温下不熔融，不软化、化学稳定性好，热膨胀系数小，热导率大，导电性好，无毒，不自燃。缺点是纤维与树脂粘接性不好，剪切强度差。为了增强与树脂的粘接力，可对碳纤维进行表面处理。常用的处理方法是表面氧化处理和表面晶须化处理，借以增加表面活性。

2）硼纤维 硼纤维的拉伸强度与玻璃纤维相似，弹性模量却大 5 倍，硬度与金刚石相当。主要缺点是丝的直径大，刚性大，不易弯曲。

3）碳化硅纤维 碳化硅纤维热稳定性比硼纤维好，在 1 200℃使用时，强度仍能保持 2/3。碳化硅纤维有良好的化学稳定性和热传导性能，它与树脂的粘接性能也较好。

4）碳化硼纤维 碳化硼纤维具有密度小，强度高，弹性模量高和耐热性能好等特点。

5）晶须 晶须基本上是完全晶体。它是纤维状的单晶，直径只有几微米，而长度则为数厘米，它是纤维材料中强度最高的一种。晶须具有坚韧不脆的性能，它兼有玻璃纤维的断裂伸长率（3% ~ 4%）和硼纤维的弹性模量。

（3）其他增强材料

1）木材 木材的优点是比强度高，加工容易，来源丰富、价格便宜。缺点是吸湿，可燃，易腐朽和各向异性。

2）纸张和纸板 纸张和纸板都是纤维素组成短纤维结构的片状材料。每平方米质量在 250 g 以下的称纸张，以上则称纸板。层压塑料常用牛皮纸、纤维纸、布浆纸作为增强材料。

3）石棉 石棉具有耐热、耐酸、耐腐和受潮变形不大的优点，它是一类硅酸盐纤维。目前用作增强塑的有纤蛇纹石棉、斜方角闪石棉和青石棉。

4）棉布 棉布具有较高的机械强度和匀整性，可以制成优质的、结构均匀的增强塑料。

5）合成纤维和麻纤维 合成纤维有聚酰胺、聚丙烯腈、涤纶和芳香聚酰胺等。它可以改善制品的电性能、冲击韧度、抗水性、耐磨性和化学稳定性。麻纤维成本低，成形容易，密度小，强度不如玻璃纤维高，适用于制造大型制品。

4.6 应用

不饱和聚酯的用途很广。根据它的性能不同，可用作涂料、胶泥、铸塑塑料，模压塑料和层压塑料。

1）涂料 不饱和聚酯树脂作为油漆使用，一次可涂上200～400 μm的漆膜，可降低涂层制品的成本。该漆膜硬度高，抗冲击和耐腐性良好，涂在木材表面上，不向木材孔腔内渗透；耐热，对水、酒精、汽油、稀酸和稀碱作用稳定，光泽性与耐大气性优于硝化纤维，但与金属的黏结力不大。不饱和聚酯涂料固化后，由于空气的阻聚作用可能未达到应有的硬度，故必须抛光以除去表面薄层。

2）胶泥 不饱和聚酯胶泥可不用酸性固化剂，并可在常温下固化，所以它比酚醛和呋喃胶泥优越。

3）铸塑塑料 将混有固化剂的不饱和聚酯注入模型内，可不加外压固化。一般先加热至50℃，然后提高温度，在100℃下进行固化成形。

一般用这种方法主要制作各种电气设备及其零部件。不饱和聚酯应具有下列性能：黏度低，适用期超过4 h，在100℃以下，固化时间不超过2 h，无毒，不含溶剂，可以长期存放。固化后与物件的黏附力强，具有较高的耐热性（热变形温度超过80℃），线膨胀系数较小，具有良好的耐水，耐油及耐溶剂的性能，亦应具有足够的机械强度和良好的电绝缘性能。

4）压制塑料与铸压塑料 不饱和聚酯根据其固化速度的不同可分为两种：一种称为标准固化树脂，另一种称为快速固化树脂。可以采用压制法制取压制塑料，也可采用铸压法制得铸压塑料。

成形时，可用邻苯二甲酸二丙烯酐与不饱和聚酯混合，再加粉状填料或纤维填料、引发剂、颜料与润滑剂等进行压制成形或铸压成形。

采用标准固化聚酯树脂成形前需要预先压制成坯件，经预热后装入压模中，压制温度在120～180℃之间。厚壁制件因反应热放出较多，压制温度可降至120℃，而薄壁制件的温度则可提高到180℃为使塑料完全固化，已制成的制件脱模后最好在20℃存放2～3个星期，或在120℃热处理2～3 h。

5）层压塑料 以不饱和聚酯为基材，以长玻璃纤维、玻璃纤维毡或玻璃布为填料的层压制品通称层压塑料。由于不饱和聚酯树脂固化时不需要压力或只加很小的压力使需要粘接的表面能相互接触即成，所以这种成形方法称作接触成形法。此类增强塑料具有优良的力学性能，故俗称之为玻璃钢。

4.7 国内生产企业

河北大城留各庄永信不饱合聚酯树脂厂，南京金陵帝斯曼树脂有限公司，沈阳华特化学有限公司，江苏省江阴市前进化工厂，秦皇岛市科瑞有限公司，江瑞森化工有限公司，宜兴市兴合树脂制品制造公司等。

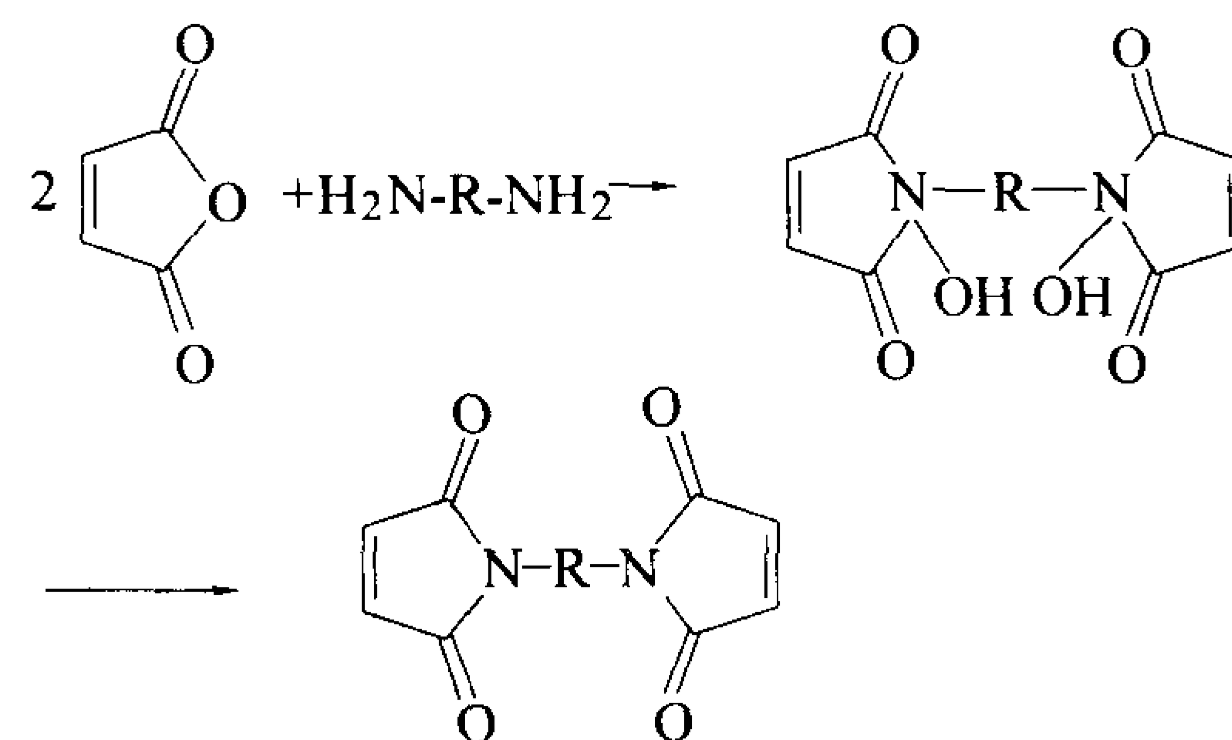
5 双马来酰亚胺

5.1 概述

双马来酰亚胺（简称BMI）是由聚酰亚胺体系派生的另一类树脂体系，是以马来酰亚胺（MI）为活性端基的双官能团化合物，其树脂具有与典型热固性树脂相似的流动性和可模塑性，可用与环氧树脂相同的一般方法加工成形。但它与环氧树脂一样，也有固化物交联密度很高，材料显示脆性的弱点，因此，BMI树脂作为聚酰亚胺的一类在保持固有的耐高温、耐辐射、耐潮湿和耐腐蚀等特点的同时，对其进行克服脆性、提高韧性的研究（改性），就成了适应于高技术要求和扩大新应用领域的技术关键。改性BMI树脂性能处于不耐高温的环氧树脂和耐高温而难加工的聚酰亚胺之间，具有既耐高温又易加工的优点。

（1）BMI的合成原理及工艺

美国人Searle获得了BMI的合成专利，以后的合成方法都是基于Searle法而改进的。BMI的合成路线如下：



不同结构的二元胺，其反应条件、工艺配方、提纯及分离方法和合成产率各不相同。目前合成BMI的五种工艺方法如下：

1）将1 mol二元胺和1.1 mol乙酸钠放入DMF溶剂中进行反应，缓慢加入2 mol的顺丁烯二酸酐，在加入顺丁烯二酸酐时反应体系的温度应控制在50～60℃之间。随后加入2 mol乙酸酐，在50～60℃下反应1 h，将上述反应混合物在20 L蒸馏水中析出并过滤得BMI。用此法合成BMI工艺简单，产率较高，一般为90%～92%，但BMI的质量差，若用作先进复合材料树脂基体必须对其进行提纯或重结晶。

2）将顺丁烯二酸酐溶解在$CHCl_3$溶剂中，在室温下将二元胺的丙酮溶液缓慢加入到搅拌着的溶液中，使其成酸反应，反应完毕后过滤干燥得到双马来酰亚胺酸，然后再以丙酮为溶剂、乙酸酐为脱水剂、乙酸（或乙酸镁）和三乙胺为催化剂，在60℃回流脱水得BMI单体。此法虽成本高、但产率较高，且BMI单体的质量好。

3）丙酮法，也是目前国内通用的方法，其主要配方如表2.5-63所示。

表2.5-63 合成BMI的工艺配方

组分	原料名称	物质的量比	投料量/g
A	顺丁烯二酸酐	2.2	20.5
	丙酮		100 ml
	水		1 ml
B	二氨基二苯甲烷	1	19.8
	丙酮		50 ml
C	乙酸酐	3	30
	三乙胺	0.035	3.5
	乙酸镍	0.08	0.2
D	水	丙酮总量的0.83倍	125 ml

合成工艺为将组分A加入到装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的500 ml三口瓶内，在搅拌下待顺丁烯二酸酐完全溶解，于室温将已溶好的组分B在0.5～1 h内滴加到组分A中，即生成双马来酰胺的黄色沉淀，物料呈膏状。继续搅拌0.5 h后，将组分C逐个加到反应瓶内，升温至60～65℃，待物料完全透明后（约需5～10 min），再保温回流2 h结束反应。将料液用冰水浴冷至5℃以下，于20 min内将125 ml水滴加到瓶内，此时双马来酰亚胺成黄色颗粒析出，继续搅拌0.5 h、过滤，水洗至中性，于80℃烘干即得亮黄色BMI粉末。此法的优点使合成工艺简单，环境污染小，产率较高，一般为75%～85%。

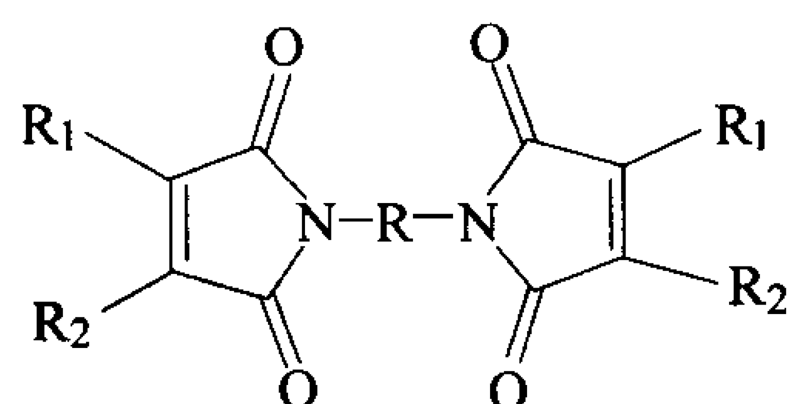
4）以DMF为溶剂使其成酸反应，然后以乙酸酐为脱水剂、乙酸钠为催化剂在60～65℃下进行脱水反应。此法合成的双马来酰胺酸溶于强极性溶剂，因此反应始终保持均相，有利于脱水反应的进行。其缺点使所用溶剂价格较贵、毒性大、生产成本高。

5）热闭环法。它的特点使产率高（>95%）、三废少、成本低，但合成时间较长，它以甲苯、二氯乙烷、DMF为混合溶剂，以对甲苯磺酸钠为脱水剂在100～110℃反应5～8 h即可。

上述几种合成方法全适应于芳香族BMI的合成，而脂肪族BMI的合成一般仅用2）和3）法。合成脂肪族BMI所用的催化剂量、脱水剂量以及反应时间均高于芳香族BMI，而且合成产率较低，一般仅有20%左右；脱水剂量、催化剂量和反应时间随脂肪族二元胺中亚甲基数目的增多而增加，产率随着亚甲基数目的增多而减少。由于芳香族BMI较脂肪族BMI的合成工艺简单、合成产率高、具有优良的耐热性而应用较多。

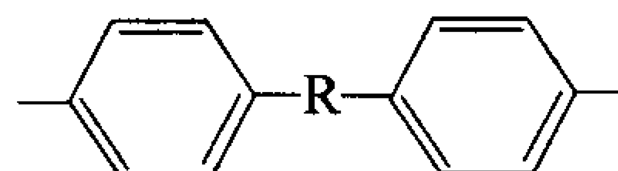
（2）BMI的结构

结构式：



（3）BMI的性能

1）熔点　BMI单体多为结晶固体，因结构不同，具有不同的熔点。一般来讲，脂肪族BMI单体具有较低的熔点，且其熔点随亚甲基（—CH_2—）中n的增大而降低，这是因为分子中极性基团密度的降低和分子链的柔顺性增大所致。芳香族BMI的熔点大都较高，但随结构的不同而有较大差异。不对称因素（如取代基、扩链）的引入破坏了分子结构的对称性，使其晶体的完善程度下降，因而熔点降低。为此，人们合成出了一些结构对称性非常差的BMI单体，



型BMI的熔点随这R的不同而差异较大，如SO_2>O>CH_2。对于二氨基苯型BMI，间位的熔点低于对位和邻位，若在顺丁烯二酸酐中引入取代基和甲基、氯等可使BMI的熔点降低100℃左右。

2）溶解性　常用的BMI单体不能溶于普通有机溶剂如丙酮、乙醇、氯仿中，只能溶于二甲基甲酰胺（DMF）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）等强极性、毒性大、价格高的溶剂中。这是由于BMI的分子极性以及结构对称性所决定的，因此如何改善溶解性是BMI改性的一个主要内容。

3）反应性　BMI单体结构中，C=C双键受邻位两个羰基的吸电子作用而称为贫电子键，因而易与二元胺、酰胺、酰肼、硫化氢、氰脲酸和多元酚等含活泼氢的化合物进行合成反应，它也可以与含不饱和双键的化合物、环氧树脂及其他结构的BMI进行共聚反应，同时也能在催化剂或热作用下发生自聚反应。BMI的固化和后固化温度与结构有很大的关系，一般BMI及其改性树脂的固化温度为200～220℃，后处理温度为230～250℃。

4）耐热性　BMI由于含有苯环、酰亚胺杂环及交联密度较高而使其固化物具有优良的耐热性，其T_g一般大于250℃，使用温度范围为177～232℃。表2.5-64列出了一些BMI固化物(PBMI)的耐热性数据，可看出在脂肪族BMI中乙二胺是最稳定的，随着亚甲基数目的增多起始热分解温度（T_d）将下降。芳香族BMI的T_d一般都高于脂肪族BMI，其中2，4-二氨基苯类的T_d高于其他种类。另外，T_d与交联密度有着密切的关系，在一定范围内T_d随着交联密度的增大而升高。

表2.5-64　PBMI的耐热性

R	Tdi/℃	失重率/%	聚合条件/h·℃$^{-1}$	
$(CH_2)_2$	435		1/195	3/240
$(CH_2)_6$	420	3.20	1/170	3/240
$(CH_2)_8$	408	3.30	1/170	3/240
$(CH_2)_{10}$	400	3.10	1/170	3/240
$(CH_2)_{12}$	380	3.20	1/170	3/240
-O-	438	1.10	1/170	3/240
-CH_2-	452	1.40	1/185	3/240～260
H_3C-	462	0.10	1/175～181	3/240

5）力学性能　BMI树脂的固化反应属于加成形聚合反应，成形过程中无低分子副产物放出，且容易控制。固化物结构致密，缺陷少，因而PBMI具有较高的强度和模量。但是由于固化物的交联密度高、分子链刚性强而使PBMI呈现出极大的脆性，它表现在抗冲强度差、断裂伸长率小，断裂韧性G_{ic}低（<20 J/m^2）。而韧性差正是阻碍BMI适应高技术要求，扩大新应用领域的重大障碍，所以如何提高韧性就成为决定BMI应用及发展的技术关键之一。

此外，PBMI还具有优良的电性能、耐化学性能、耐环境及耐辐射等性能。

（4）PBMI的热分解机理

PBMI的热分解过程是相当复杂的，对不同结构的BMI其降解过程也不相同，主要有以下几种形式。

1）脂肪族PBMI的热分解一般发生在酰亚胺环间—R—链中的C—C链，其中主要是MI附近的C—C键。

2）芳香族PBMI的裂解不同于脂肪族PBMI，它们的起始降解反应是马来酰亚胺环的降解。若BMI单体中有小部分的酰亚胺酸，其聚合物受热后有下列两种情况发生：PBMI的降解过程是非常复杂的，要提高PBMI的热分解温度，必须从单体质量、交联程度及分子结构上予以考虑。

（5）BMI的主要改性方法

BMI改性方面的研究近年来发展较快，主要目的是降低BMI单体的熔点黏度，提高在丙酮、甲苯等普通有机溶剂中的溶解能力，降低聚合温度、增加其预浸料的黏附性及提高固化物的韧性等。目前主要应用的改性方法有以下几种：

1）芳香族二元胺和环氧树脂改性BMI；
2）热塑性树脂改性BMI；
3）橡胶改性BMI；
4）含硫化合物改性BMI；
5）烯丙基苯基化合物改性BMI；
6）几种不同结构的BMI共混改性；
7）链延长型BMI；
8）新型BMI的合成。

（6）BMI的应用

目前，改性BMI树脂已应用于高新技术的许多领域，主要有：

1）电器绝缘材料　耐高温浸渍漆（溶剂型和无溶剂型）、层压板、覆铜板、模压塑料等；
2）耐磨材料　金刚石砂轮、重负荷砂轮、刹车片、耐高温轴承黏合剂等；
3）航空结构材料；
4）航天结构材料；
5）功能材料；
6）其他方面。

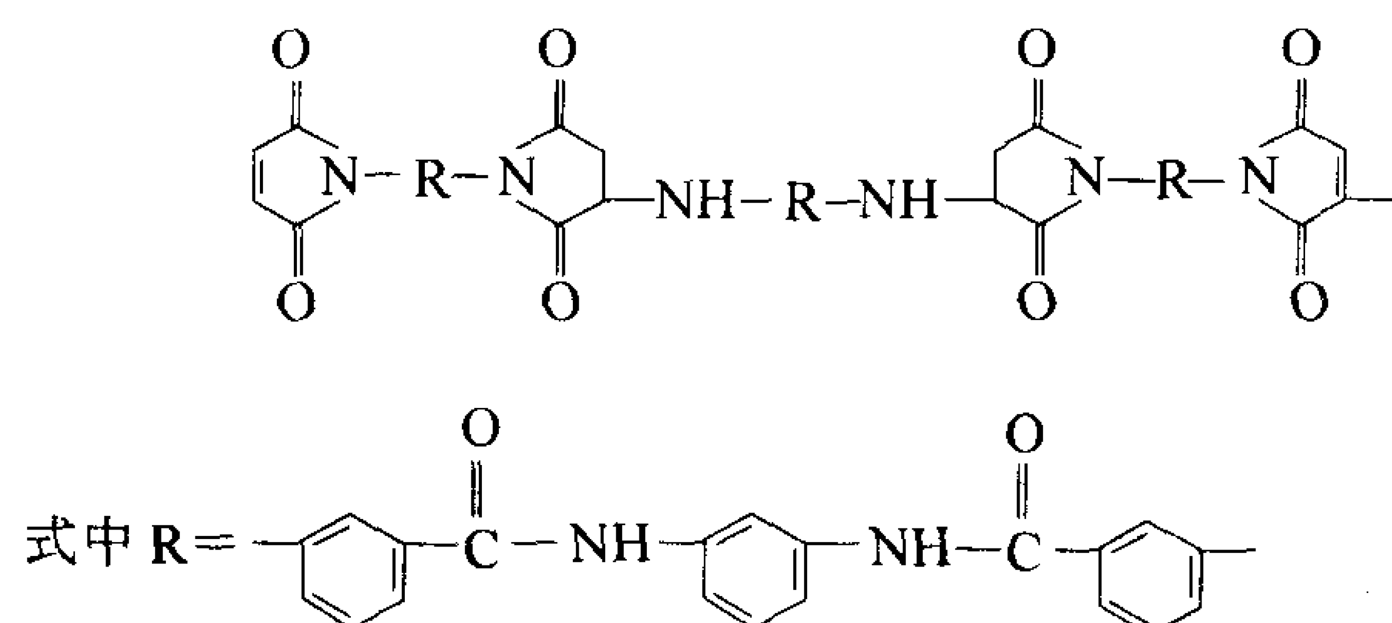
5.2　二元胺改性BMI

（1）概述

二元胺改性BMI，解决BMI脆性问题，反应首先是BMI与二元胺进行Michael加成反应生成线型链延长聚合物，而后来马来酰亚胺环上的双键打开进行自由基（阴离子）型固化反应形成交联网络，同时Michael加成反应形成的线型聚合物中的仲胺还可与链延长聚合物上的其余的双键进一步反应。

（2）长链BMI和二元胺共聚

长链BMI和长链二元胺共聚可以得到下列结构的产物：



它们的合成工艺为将BMI和二元胺按不同的物质的量之比投入到DMF溶剂中于60℃反应2 h，降至室温倒入冷水中，过滤、水洗，60℃真空干燥即得预聚物。表2.5-65是树脂体系的反应性和耐热性数据，可看出它们的固化峰温度较低，反应活性大，DSC曲线上的峰顶温度（T_2）为216～237℃；随着树脂体系中二元胺含量的增加反应活性有所提高，而耐热性明显下降，这可能是长链的引入使交联密度下降所致。

表2.5-65　二元胺改性BMI树脂体系的反应性和耐热性

BMI/二元胺（摩尔比）	T_2	T_g/℃	Y_c/%
1:1	216	162	45.2
3:2	236	205	46
3:1	240	237	48.5

表2.5-66是玻璃布复合材料层压板的性能，它们的固化温度为200～240℃/5～6 h，成形压力 $P=7.0$ MPa。它们的力学性能一般，短梁剪切强度为16.1～17.4 MPa，抗弯强度和弯曲模量分别为174～210 MPa。

表2.5-66　玻璃布复合材料层压板的性能

性能	BMI/二元胺（摩尔比）		
	1:1	2:1	3:1
树脂含量/%	27.4	32.4	27.5
短梁剪切强度/MPa	16.1	25.4	17.4
弯曲强度/MPa	174	198	210
弯曲模量/GPa	61.5	53.9	57.2
拉伸强度/MPa	419	468	465
拉伸模量/GPa	17.2	15.2	22.0
断裂伸长率/%	4.5	5.0	5.8

（3）Kerimid 601树脂

Kerimid 601树脂是由4，4′－双马来酰亚胺基二苯甲烷（BDM）和4，4′－二氨基二苯甲烷（DDM）按物质的量之比2:1共聚而成的树脂，它的熔点为40～110℃，固化温度范围为150～250℃，成形工艺性良好。由Kreimid 601树脂制成的预浸料贮存过程中流动性变化较小，25℃贮存期为3个月，0℃为6个月，－12℃为9个月。复合材料的成形工艺为177℃/1 h，压力 $P=5.5$ MPa，后处理工艺为230℃/16 h。

Kerimid 601树脂体系具有很好的热氧稳定性。

表2.5-67为Kerimid601/181E－玻璃布复合材料的力学性能数据。

表2.5-67　Kerimid 601/181E－玻璃布复合材料的性能

性能	数据	性能	数据
短梁剪切强度/MPa		25℃	27.6
25℃	59.6	200℃	22.7
200℃	51	250℃	20.7
250℃	44.8	拉伸强度/MPa	344
弯曲强度/MPa		压缩强度/MPa	344
25℃	482	脱层强度/MPa	14.8
200℃	413	冲击韧度/kJ·m^{-2}	
250℃	345	缺口	232
弯曲模量/GPa		无缺口	267

Kerimid 601/181E－玻璃布层压板在180℃、200℃、220℃和250℃热老化1 000 h后其抗弯强度下降幅度不大，在180℃和200℃热老化10 000 h后抗弯强度分别为400和289 MPa，在220℃热老化5 000 h和250℃热老化2 000 h后抗弯强度下降幅度较大；在250℃热老化3 000 h后弯曲模量保持率仍大于60%。

表2.5-68Kerimid 601树脂及复合材料的电性能数据，可看出它们的电性能相当或优于环氧树脂，它们无论在常态、湿态或老化后均显示出良好的电性能。

（4）BMI/二元胺/环氧树脂体系

二元胺改性BMI体系虽具有良好的耐热性、力学性能和韧性，但工艺性较差，制成的预浸料几乎没有黏性。为改善这类改性BMI树脂体系的成形工艺性，引入了环氧树脂，它不仅可提高BMI体系的黏性，同时环氧基团可和—NH—键发生反应，形成交联的固化网络。

表 2.5-68 Kerimid 601 树脂及复合材料的电性能

性能	固化树脂	K601/181E－GF	K601/112E－GF
介电强度/kV·mm^{-1}			
常态	—	25	—
浸水 24 h	—	20	—
180℃老化 1 000 h	—	>16.5	—
200℃老化 1 000 h	—	>16.5	—
220℃老化 1 000 h	—	12	—
体积电阻/Ω·cm			
常态	1.6×10^{16}	6×10^{14}	4×10^{14}
浸水 24 h	6×10^{13}	1.5×10^{13}	5×10^{13}
50℃老化 2 000 h	—	2.2×10^{15}	—
介电常数（1 kHz）			
常态	3.5	4.5	4.3
浸水 24 h	—	5.4	4.4
180℃老化 1 000 h	—	5.5	—
200℃老化 1 000 h	—	5.5	—
220℃老化 1 000 h	—	4.7	—
介质损耗因子（1 kHz）			
常态	2×10^{-2}	1.2×10^{-2}	0.6×10^{-2}
浸水 24 h	1×10^{-2}	1.6×10^{-2}	7.2×10^{-2}

1）预聚体的制备　将对苯二胺型 BMI（PBI）和 DDM 胺物质的量之比 1:1、1:1.5 和 1:2 混合加热至 125～130℃预聚 30 min，然后倒入用冰水冷却的乙醚溶剂中，滤掉乙醚，再用大量的乙醚洗涤两次以除去多余的 DDM，用热 DMF 洗涤干粉以去掉没有反应的 BMI，烘干便得到 BMI/二元胺预聚体，该预聚体为黄色粉末，软化点为 110℃～130℃，一般不溶于普通的有机溶剂中。

2）预聚体的性能　预聚体的性能与组分的配比及预聚工艺密切相关，若预聚体的分子量过大，则软化点高，与环氧树脂难于混溶，固化温度高；若预聚体的分子量小，则合成产率较低。因此只有适当控制预聚体的分子量且使其中的胺基含量适中才能获得性能较佳的改性 BMI 树脂体系。表 2.5-69 是预聚体的性能数据，可看出随这二元胺比例的增加，产率和平均分子量降低，—NH—和—NH_2—的含量增加，与环氧树脂的反应活性增大。由热失重分析（TGA）可知预聚体的起始分解温度（Tdi）大约为 150℃，在 200～425℃之间分解速率最快，完全分解时的温度大约为 625℃。

表 2.5-69 预聚体的性能数据

PBM/DDM（摩尔）	产率/%	M_n	不同温度下的失重率（TG）/%				
			200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
1:1	90	2 808	11.5	37.5	59	69	93
1:1.5	86	1 872	12	40	65	76	92
1:2	82	1 170	12	42	64	78	93

注：M_n 为数均相对分子质量。

3）预聚体/环氧树脂的性能　表 2.5-70 是预聚体/环氧树脂（双酚 A 型环氧树脂）体系的差热扫描分析（DSC）数据，其中 T_1、T_2 和 T_3 分别代表 DSC 曲线上的峰始、峰顶和峰终温度，随着 BMI:DDM 配比以及环氧树脂含量的增加，反应活性提高，峰值降低。预聚体/环氧树脂固化物是深棕色固体，它不溶于所有有机溶剂中，但在 25% HCl 和 NaOH 溶液中有小的溶胀现象。表 2.5-71 的 TGA 分析数据表明 PBM/DDM/环氧树脂固化体系的耐热性一般，它在 250℃开始分解，在 325～500℃之间，分解速率加快，在 650℃时残炭率仅为 10%左右。为此树脂集体成形的玻璃布复合材料板具有良好的力学性能，抗冲强度为 210 kJ/m²，抗弯强度为 175 MPa。

表 2.5-70 PBM/DDM/环氧树脂的固化反应特征

预聚体	预聚体/环氧树脂	升温速率/℃·min^{-1}	T_1/℃	T_2/℃	T_3/℃	E_a/K·mol^{-1}	反应级数
PBM/DDM（1/1）	1/1	5	68	95	157	40.15	0.95
	1/1.2	5	66	93	154	40.1	1.2
	1/1	10	74	907	154	33.58	1.1
	1/1.2	10	71	105	152	33.2	1.25
	1/1	15	83	117	183	35	0.98
	1/1.2	15	80	114	180	34.8	0.85
PBM/DDM（1/1.5）	1/1	5	62	90	153	41	1.25
	1/1.2	5	60	89	151	41.3	1.1
	1/1	10	72	105	153	34	0.95
	1/1.2	10	70	102	150	34.1	0.85
	1/1	15	78	112	178	36	1.2
	1/1.2	15	74	110	175	35.9	1.25
PBM/DDM（1/2）	1/1	5	60	90	150	42	0.8
	1/1.2	5	55	87	145	42.6	1.2
	1/1	10	72	103	150	35	1.1
	1/1.2	10	67	99	148	35.2	0.85
	1/1	15	79	110	179	37	0.95
	1/1.2	15	72	103	175	37.5	1.25

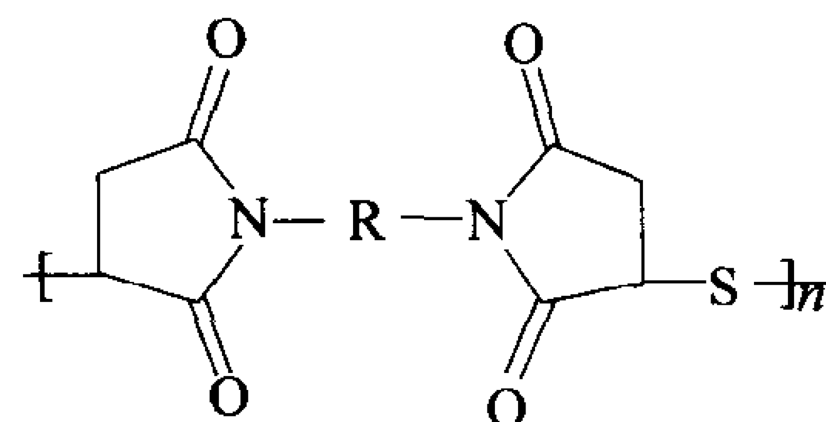
表 2.5-71 PBM/DDM/环氧树脂固化物在不同温度下的失重率

预聚体（PBM/DDM）	预聚体/环氧树脂	不同温度下的失重率/%				
		250℃	300℃	400℃	500℃	600℃
1:1	1:1	2.5	15	45	57	90
1:1	1:1.2	3	16	47	59	93
1:1.5	1:1	3	15	45	60	90
1:1.5	1:1.2	4	17	46	60	92
1:2	1:1	3	16	47	56	90
1:2	1:1.2	3	17	49	58	93

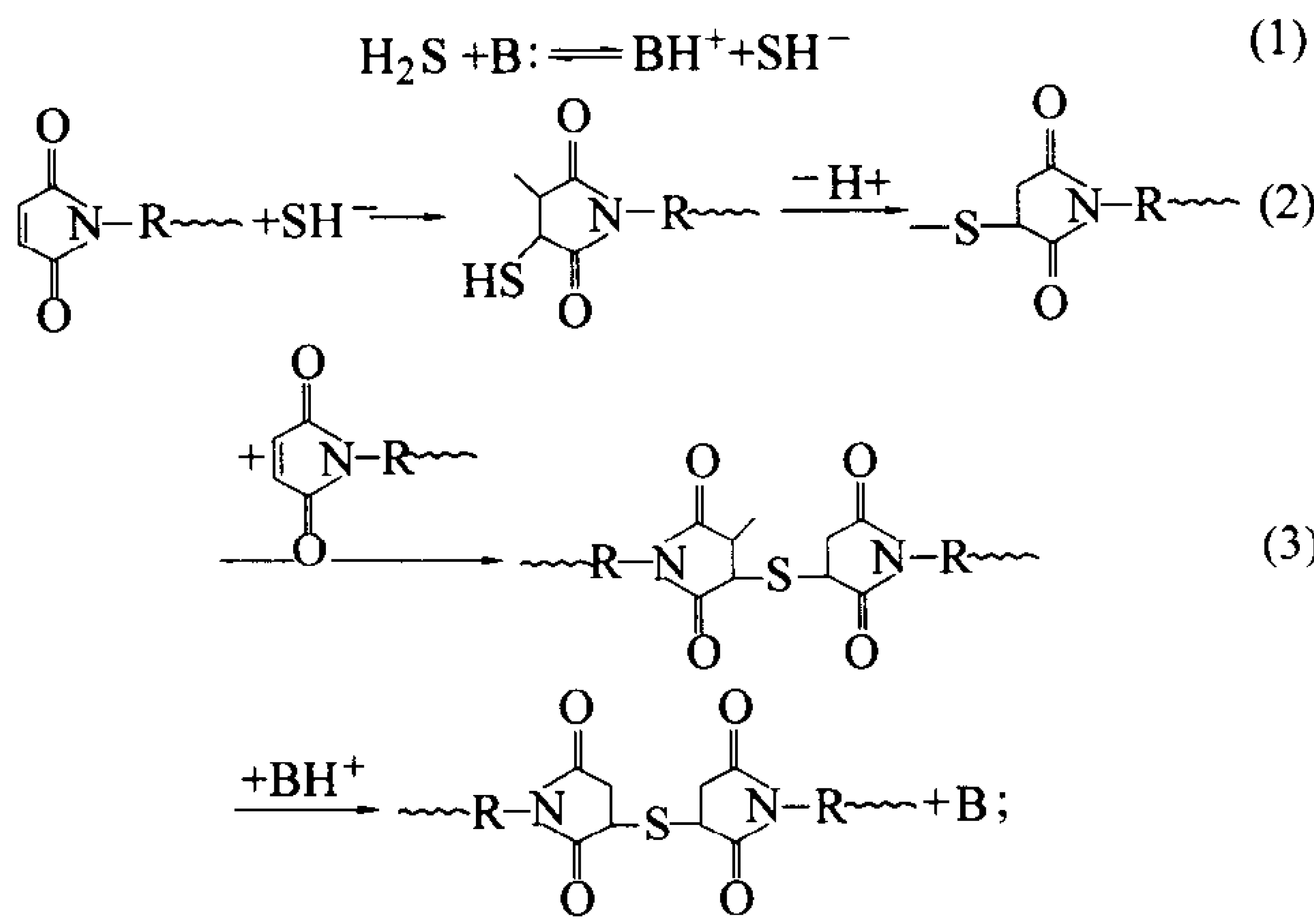
5.3 含硫化合物改性 BMI

（1）BMI 和 H_2S 的反应

BMI 和 H_2S 能进行共聚反应形成聚酰亚胺硫醚，其通式如下：

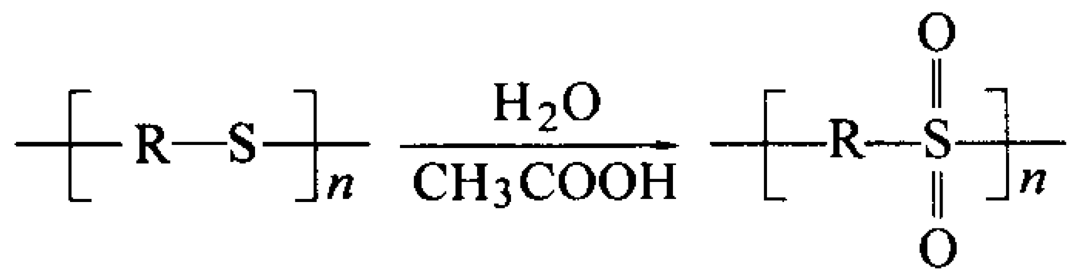


1）反应原理　BMI 和 H_2S 反应时所用的溶剂为中性或弱碱性溶剂，催化剂一般选碱性的叔胺类化合物。反应机理如下：



强亲核性的硫氢化合物首先进攻马来酰亚胺环上的双键，由于中间体硫氢基化合物不时鼓励的，因此（2）式是不稳定的，它很快与另一个马来酰亚胺环上的双键反应形成（3）式。因所用的 H_2S 为气体，反应难于计量，但反应容易进行，速度较快，生成的副产物少。

另外，聚合物在水和乙酸作用下，S原子容易被氧化成砜基。



2）合成工艺　将 10 gBDM、90 mlDMF 和 15 ml 乙酸加入到 250ml 反应瓶中，搅拌均匀，缓慢通 H_2S 气体，在 10 min 内反应液黏度明显增大，温度从 25℃ 升至 36℃。反应 1 h 后，将反应物倒入 HCl 酸化的甲醇中，搅拌，过滤，用甲醇洗涤数次后在 60℃真空干燥 15 h，得到 10.5 g 的产品。

另一种合成工艺是将 10Gbdm、50 ml 甲酚，通入 H_2S 气体使反应液达到饱和状态，滴加两滴四甲基乙二胺等催化剂，搅拌均匀，其余步骤和上述方法基本相同。

3）共聚物的性能　表 2.5-72 是不同的 BMI 和 H_2S 反应所得聚酰亚胺硫醚得性能数据，BMI 和 H_2S 的聚合反应温度较低，合成反应所用溶剂一般为 DMF 和甲酚，催化剂为四甲基乙二胺。这些聚合物的溶解性较差，仅溶于强极性溶剂如 DMF、二甲基亚砜（DMSO）等中。

表 2.5-72　不同聚酰亚胺硫醚的性能

序号	结构式（R）	T_j /℃	溶剂	催化剂	T_m/℃	η /dl·g^{-1}
Ⅰ	—CH₂—	25	DIMT, AcOH	—	271～275	0.53
Ⅱ	—O—	25	DMF, AcOH	—	262～265	0.43
Ⅲ	—SO₂—	25	甲酚	TMEDA	＞300	0.42
Ⅳ		60	甲酚	TMEDA	267～270	0.11
Ⅴ						
Ⅵ		25	甲酚	TMEDA	＞300	0.05
Ⅶ		25	甲酚	TMEDA	＞300	0.29
Ⅷ		25	甲酚	TMEDA	296～300	0.29
Ⅸ	—CH₂—	25	甲酚	TMEDA	230～235	0.35

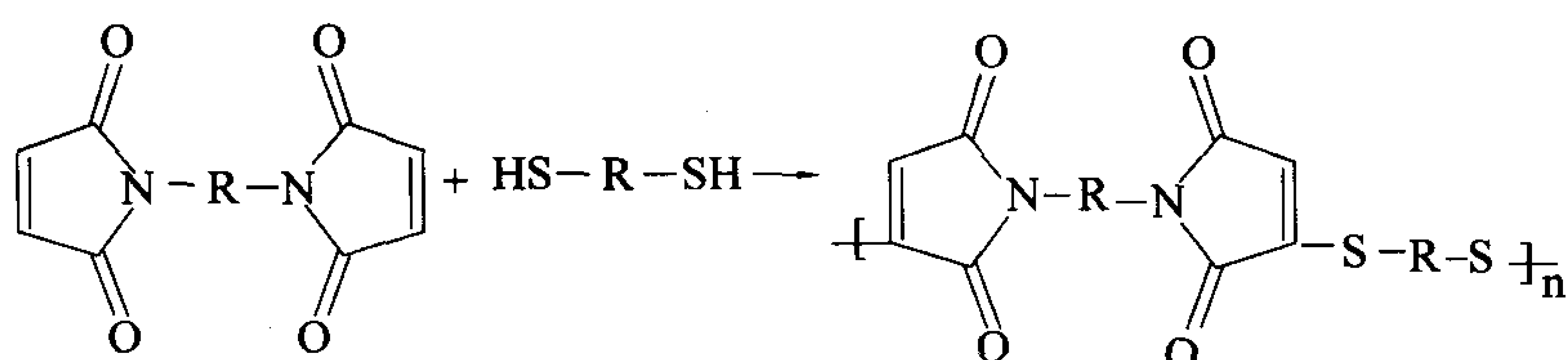
表 2.5-73 是两种不同 BMI 单体和 H_2S 反应而得得无规共聚物的性能，它们具有两种均聚物的性能，由单一的、较高的熔点和 T_g，它们的熔点一般介于两个均聚物之间，Ⅱ由于无规链节结构的影响其熔点大大低于两种均聚物的熔点。

表 2.5-73　不同结构聚酰亚胺硫醚共聚物的性能

序号	R_1	R_2	催化剂	T_m/℃	η/dl·g^{-1}	T_g/℃
Ⅰ	—CH₂—	—O—	TBA	262～266	0.38	240
Ⅱ	—CH₂—		TMEDA	230～234	0.33	252
Ⅲ	—CH₂—		TMEDA	276～281	0.32	227
Ⅳ			TMEDA	＞300	0.17	241

(2) 二元硫醇和 BMI 共聚物

BMI 和二元硫醇进行共聚反应能形成线性非常好的聚合物，其反应式如下：



1) 聚合工艺 将 7.16 gBDM、50 ml 甲酚、3.0 g 1，6-已二硫醇、二滴三乙胺投入到 250 ml 反应瓶中，常温搅拌反应 4 h。而后将聚合物倒入 50 ml 用冰乙酸酸化的甲醇溶剂中，过滤，用甲醇洗涤数次，60℃下真空干燥 24 h。

在聚合过程中有两点需要特别注意，其一：这一反应为放热反应，为保证反应能均匀稳定的进行必须严格控制反应温度。其二：由于马来酰亚胺环上的双键具有很强的亲核性，很容易发生阴离子催化聚合反应，在强极性介质如 DMF 中，硫醇盐引发阴离子聚合反应，生成交联的不溶性胶体。因此，在合成反应过程中应尽量避免使用强极性溶剂，使反应物在稀溶液中缓慢均匀的进行。

2) 聚合物的性能 表 2.5-74 是 BMI 和二元硫醇共聚物的性能，它们的物理性能极大地依赖于二元硫醇中脂肪族链节的长度，其熔点远远低于 BMI 和 H_2S 反应所得聚酰亚胺硫醚的熔点。

表 2.5-74 BMI 和二元硫醇共聚物的性能

序号	BMI（R）	二元硫醇	催化剂	T_m/℃	η/dl·g^{-1}
1	CH_2	$HS-(CH_2)_2-SH$	TBA	192～197	0.42
2	CH_2	$HS-(CH_2)_3-SH$	TBA	163～167	0.61
3	CH_2	$HS-CH(CH_3)-CH_2-SH$	TBA	172～175	0.24
4	CH_2	$HS-(CH_2)_6-SH$	TBA	115～120	0.38
5	CH_2	$HS-(CH_2)_{10}-SH$	TBA	100～105	0.41
6	CH_2	$O(CH_2-CH-SH)_2$	TBA	140～145	0.26
7	CH_2	$(CH_2-O-CO-CH_2SH)_2$	TBA	115～120	0.25
8	O	$HS-(CH_2)_2-SH$	TBA	182～186	0.21
9		$HS-(CH_2)_2-SH$	TEA	245～252	0.23
10		$HS-(CH_2)_6-SH$	TEA	120～130	0.21

注：TEA 为三乙胺；η 为 25℃在 DMF 溶剂中测量。

表 2.5-75 中因 BMI 和二元硫醇结构中脂肪族链节的存在而 T_g 较低，但具有较佳的韧性，它们具有弹性体的一些性能，属于热塑性树脂且可注射或模压成形。另外，它们的热稳定性能较好，在 N_2 中由 TGA 法求得的 T_d 为 336～380℃。

(3) 低分子量胺基封端的聚苯硫醚改性 BMI

聚苯硫醚树脂是一种迅速发展起来的高性能工程塑料，它耐高温、难燃、耐腐蚀、电性能优异、耐辐射、无毒，并有均衡的力学性能和极好的尺寸稳定性，是一种性能优良的热塑性工程塑料。它广泛应用于电子、电器、宇航、汽车、石油、化工、机械以及食品工业等部门，是世界第六大工程塑料。

BMI 和胺基封端的聚苯硫醚共聚所得树脂综合了 BMI 和聚苯硫醚两种树脂的优势，且它们的加工性能得到很大的改进。聚苯硫醚型 BMI（PPS-BMI）和胺基封端的聚苯硫醚（PPS-DA）在 200℃进行共聚反应形成交联的固化产物。

表 2.5-75　辛二胺型 BMI 和二元硫醇共聚物的性能

序号	R	聚合温度/℃	η/dl·g⁻¹	T_m/℃	T_g/℃	T_{di}/℃
Ⅰ	$\leftarrow CH_2 \rightarrow_6$	25	0.90	77	35	360
Ⅱ	$\leftarrow CH_2 \rightarrow_5$	25	0.30	—	6.5	380
Ⅲ	$\leftarrow CH_2 \rightarrow_4$	25	1.05	—	13	352
Ⅳ	$\leftarrow CH_2 \rightarrow_3$	25	0.62	—	12	336
Ⅴ	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	25	0.81	—	12	354

注：催化剂——三乙胺；T_{di}——在 N_2 中的起始分解温度；η——0.5 g 聚合物溶于 100 ml $CHCl_3$ 中，25℃测量。

（4）多硫化合物改性 BMI

多硫化合物是合成橡胶的一种，它是由脂肪族卤化物和碱性多硫化合物反应而成。经设计，所有这些橡胶式硫醇型封端，并且有一些有助于交联和接枝的基团。根据分子量的不同，它们既可是固体，又可是液体。它们具有优良的耐油、耐溶剂、耐海水、耐紫外线、耐臭氧、耐全天候性能及透气性，对各种材料的黏合性好，低温屈挠性能也较好。

多硫化合物和 BMI 共聚后形成了由硬的、高熔点的 BMI 链段和柔性的、低熔点的含硫链段交替组成共聚物，其力学性能和一般改性 BMI 相似，耐热性和韧性主要取决于“硬链”和“柔性链”的配比，它们的性能类似于热塑性弹性体，其断裂伸长率可达 1 200%。另外它们还具有 BMI 的优异的耐环境特性等优点。

5.4　烯丙基化合物改性 BMI

1）概述　烯丙基苯基化合物改性 BMI 是目前 BMI 增韧途径中最成熟、最成功的一种，也是我国 BMI 增韧改性的最主要的方法之一。它们所得共聚物的特点是预聚物稳定、易溶、黏附性好、固化物坚韧、耐热、耐湿热，并且有良好的电性能和力学性能，适合做涂料、模塑料、胶黏剂，用作先进复合材料基体树脂更是备受青睐。固化机理一般认为是马来酰亚胺环中的双键（C═C 键）与烯丙基首先进行双烯（ene）加成反应生成 1∶1 的中间体，而后在较高的温度下酰亚胺环中的双键与中间体进行 Diels－Alder 反应和阴离子酰亚胺齐聚反应生成具有梯形结构的高交联密度的韧性树脂。

一般地，烯丙基化合物在室温下非常稳定，即使在高温或加入引发剂时也很难自聚，这时因为自由基与烯丙基单体作用，存在着加成和转移两种反应。加成反应形成的自由基较活泼，与烯丙基单体继续作用仍然存在着上述两种竞争反应，而转移反应形成的烯丙基自由基却因为共轭作用而稳定，不能再起到缓聚或自动阻聚作用。

2）二烯丙基双酚 A 改性 BMI　二烯丙基双酚 A 在常温下为琥珀色液体，黏度为 12～20 Pa·s，作为 BMI 改性剂，它是目前国内外文献中报道最多的烯丙基化合物之一。具有代表性的是 XU292 体系。

XU292 体系是 Ciby－Geigy 公司于 1984 年开发的改性 BMI 树脂，它主要由 BDM 和 B－A 共聚而成，若配比和预聚条件得当，可以制得溶于丙酮的预聚体，且溶液在常温下稳定，放置 7 天后无分层现象。另外，该预聚体的软化点较低，为 20～30℃，制得的复合材料预浸料具有良好的黏附性。

表 2.5-76 是 XU292 体系的黏度特性数据，体系Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ分别代表 BDM/BA 物质的量之比为 1/1、1/0.87、1/1.12 三个配方，可看出 XU292 体系在 100℃时比较稳定，黏度经 16 h 后仍在 2.0 Pa·s 左右，而在高温下它能很快地反应，如 180℃时的凝胶时间仅有 10 min。

表 2.5-76　XU292 体系的黏度　　Pa·s

100℃预聚时间/h	体系Ⅰ	体系Ⅱ	体系Ⅲ
初始	0.75	0.85	0.64
2	0.89	0.99	0.71
4	0.95	1.01	0.78
6	1.04	1.13	0.87
8	1.10	1.24	0.98
16	2.00	—	—

XU292 体系经 200℃固化后便具有优异的强度和韧性，但 T_g 较低，体系 1 和体系Ⅱ的 T_g 分别为 218℃和 234℃。UX292 固化树脂在 38℃、100%湿度下放置 2 周后吸水率为1.4%、1.47%，149℃下的力学性能下降幅度较大，经过250℃处理 10 h 后，可使 T_g 大幅度提高，但对力学性能影响较小。

3）RD85－101 和二烯丙基双酚 A 共聚　RD85－101 是 Ciby－Geigy 公司研制的新型 BMI，其固化物的性能见表 2.5-77。

表 2.5-77　RD85－101/B－A 固化物的性能

性能	体系Ⅰ	体系Ⅱ
弯曲强度/MPa		
25℃	120	120
177℃	109	—
204℃	—	112
232℃	91	—
弯曲模量/GPa		
25℃	3.65	3.46
177℃	2.9	—
204℃	—	2.5
232℃	2.4	—
拉伸强度/MPa		
25℃	79	61
204℃	—	54
拉伸模量/GPa		
25℃	3.7	3.77
204℃	—	2.7
断裂伸长率/%		
25℃	1.8	1.8
204℃	—	2.0
T_g（TMA）/℃	—	298
模量（DMA 法）/GPa		
25℃，干态	—	3.5
25℃，湿态	—	3.2
150℃，干态	—	2.77
150℃，湿态	—	2.3
吸水率/%①	—	2.6

① 在 71℃水中浸泡 48 h。

体系Ⅰ：RD85－101/B－A＝1/1（mol）
体系Ⅱ：RD85－101/B－A＝1/0.87（mol）

固化工艺：180℃/1 h + 200℃/2 h + 250℃/6 h

4）二烯丙基双酚 S　为了解决 B－A 高温下易分解，热稳定性较差的问题，人们合成出了二烯丙基双酚 S。

二烯丙基双酚 S/BDM 固化物的性能如表 2.5-78。

表 2.5-78　固化树脂的性能

性能	实测值	性能	实测值
拉伸强度/MPa	81	冲击韧度/kJ·m^{-2}	13.4
拉伸模量/GPa	3.81	Gic/J·m^{-2}	160
断裂伸长率/%	2.4	HDT/℃	295
弯曲强度/MPa		T_g（DSC 法）/℃	309
25℃	110	T_{di}（在 N_2 中）/℃	430
180℃	88	Y_c（700℃）/%	61
230℃	60.5	密度/g·cm^{-3}	1.22

由于 BDM/二烯丙基双酚 S 固化物中含有砜基、酰亚胺杂环等基团，其热稳定性能很好，热分解温度为 450℃，在 770℃的残炭率为 61%。

5）烯丙基芳烷基酚（新酚）树脂　芳烷基树脂由于其优异的绝缘性能、耐热性、力学性能和良好的工艺性而越来越受到人们的重视。芳烷基酚树脂的主要缺点是固化速度慢和韧性较差，为此，在芳烷基酚树脂中引入烯丙基基团，使它能和 BMI 进行共聚反应，以期得到高性能的树脂体系。

烯丙基芳烷基酚树脂在常温下为深褐色固体，软化点为 30～40℃，可溶于乙醇、丙酮、甲苯等有机溶剂中。烯丙基芳烷基酚树脂很难反应，且固化物很脆，但它能与 BMI 进行共聚反应，形成软化点低（60℃）、可溶于丙酮的预聚树脂。

表 2.5-79 为烯丙基芳烷基酚/BDM 固化树脂的性能，它们具有优异的综合力学性能和耐热性。

表 2.5-79　烯丙基烷基酚/BDM 固化树脂的性能

性能	实测值	性能	实测值
拉伸强度/MPa	78	Gic/J·m^{-2}	169
拉伸模量/GPa	3.9	HDT/℃	
断裂伸长率/%	2.7	常态	309
弯曲强度/MPa		水煮 100 h	282
25℃	114	吸水率（水煮 100 h）/%	2.3
200℃	93	T_g（DSC 法）/℃	325
250℃	78	T_{di}（N_2）/℃	490
冲击韧度/kJ·m^{-2}	17.6	密度/g·cm^{-3}	1.23

表 2.5-80 为烯丙基芳烷基酚/BDM/玻璃纤维压塑料的性能数据，它具有很好的力学性能。

表 2.5-80　烯丙基芳烷基酚/BDM/玻璃纤维压塑料的性能

性能	实测值	性能	实测值
密度/g·cm^{-3}	1.98	体积电阻率/Ω·cm	
弯曲强度/MPa		25℃	1.3×10^{14}
25℃	360	浸水 24 h	2.6×10^{13}
200℃	298	表面电阻率/Ω	
250℃	242	25℃	1.3×10^{12}
冲击韧度/kJ·m^{-2}	230	浸水 24 h	1.9×10^{11}
马丁耐热/℃	>300	电气强度/kV·mm^{-1}	
介电常数（10^6 Hz）	4.8	25℃	17
介质损耗因素（10^6 Hz）	3.8×10^{-2}	浸水 24 h	15

表 2.5-81 为烯丙基烷基酚/BDM 炭黑增强压塑粉的性能数据，其制品表面光洁无裂纹。

表 2.5-81　烯丙基烷基酚/BDM 炭黑增强压塑粉的性能

性能	实测值	性能	实测值
外观	表面光洁无裂纹	HDT/℃	
密度/g·cm^{-3}	2.1	常态	312
弯曲强度/MPa		水煮 100 h	286
25℃	150	吸水率（水煮 100 h）/%	2.7
250℃	108	冲击韧度/kJ·m^{-2}	102

注：成形工艺为 180℃加压 30 min，压力 $P = 20$ MPa；后处理工艺为 230℃/8 h。

6）BMI 活性稀释剂　近年来，人们用低黏度的烯丙基、丙烯酸酯类化合物作为 BMI 的活性稀释剂，以使其适用于复合材料的先进成形工艺树脂压铸技术（RTM）。

7）烯丙基醚酮树脂　用含有少量活性基团的热塑性树脂增韧热固性树脂的研究是一个较为活跃的方向，含有烯丙基的醚酮树脂增韧改性 BMI 是其中具有代表性的一例，它既可以形成两相体系使 BMI 的韧性大幅度提高，又可因含有可与于 BMI 共聚的基团使相界面积得到进一步的提高。所得的聚烯丙基醚酮的性能与双酚 A 和二烯丙基双酚 F 的配比有关。随着烯丙基含量的增加，表观黏度和 T_g 稍有下降。

表 2.5-82 是聚烯丙基醚酮改性 Compimide 796/TM－123（70/30）体系固化树脂的性能。

表 2.5-82　聚烯丙基醚酮改性 BMI 固化树脂的性能

改性剂	含量（质量分数）/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	Gic/J·m^{-2}	T_g/℃
2	5	99	4.26	98	152，354
2	10	98	4.06	155	144
2	20	95	4.14	282	167
2	30	119	4.23	574	151
3	30	95	4.27	437	142
4	30	131	4.24	112	170
5	30	130	3.99	153	189

8）烯丙基环氧树脂　环氧树脂中的环氧基是一个三元环，张力大，很不稳定，容易和烯丙基苯酚上的酚羟基进行开环加成反应生成烯丙基酚环氧树脂（AE）。

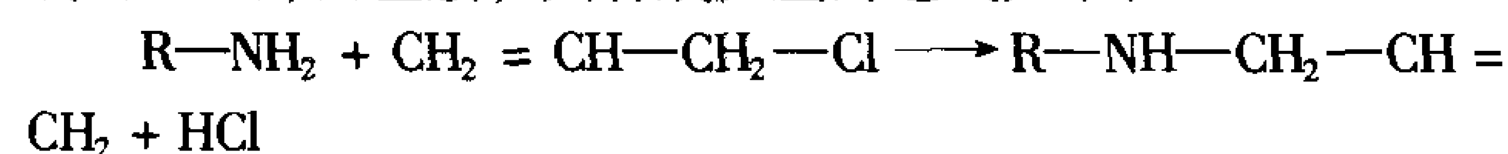
AE合成工艺简单，原材料来源广泛，产率高（98%），但反应需要专用催化剂。AE树脂在常温下为黏性透明状液体，其黏度与环氧树脂和烯丙基苯酚的结构有关，在1.98～7.03 Pa·s之间；它可与多种溶剂及树脂相混溶，受热难于自聚，具有很好的储存稳定性。经预聚所得的BDM/AE树脂室温下为棕色透明固体，其软化点较低（20℃左右），它们均可很好地溶于丙酮溶液，常温下放置30天无浑浊现象。

9）烯丙基线性酚醛树脂（AF）　采用酚醛树脂改性BMI，可望获得具有优异耐热性的新型改性BMI树脂。可在酚醛树脂的分子结构中引入烯丙基，通过它和BMI进行共聚反应，并由酚醛树脂提供大量的耐热基团（苯环）。烯丙基线性酚醛树脂的合成是用烯丙基苯酚全部或部分地代替苯酚，再在酸性条件下与甲醛缩合而成。

AF树脂常温下为棕红色透明黏性液体，黏度为3.2～7.8 Pa·s，在分子量相同的情况下黏度随烯丙基化程度的增加而降低。它们可以和丙酮、乙醇、甲苯等多种溶剂以及环氧树脂、不饱和树脂等相混溶。

BDM/AF树脂在常温下为浅棕色的透明固体，软化点低，为36～63℃。对同一类树脂，随着体系BDM含量的增加，软化点升高。BDM/AF树脂均能很好地溶解于丙酮溶剂中，但均相期的长短各异，当体系中BDM含量超过一定值后，树脂在丙酮中的溶解性变差，放置12～13 h后即有BDM析出。

10）*N*－烯丙基芳胺　胺化合物中氮原子上的氢原子能在醇、卤烷、酯、醛、酮等烷基化剂的作用下进行N－烷基化反应，因此可以利用氯丙烯和胺为原料，在一定条件下合成出*N*－烯丙基胺，其合成反应的通式如下：



$$R—NH_2 + CH_2 = CH—CH_2—Cl \longrightarrow R—NH—CH_2—CH = CH_2 + HCl$$

N－烯丙基芳胺化合物AN在常温下为低黏度、高沸点的液体，能和多种树脂及溶剂相混溶。BDM/AN树脂在常温下为红色透明固体，软化点低，能以任意比例很好地溶于丙酮中形成均匀透明的树脂溶液。且常温下放置30天无浑浊、分层现象。由于AN结构中含有—NH—及烯丙基基团而能很好地和BMI进行共聚反应，且反应温度较低，固化树脂经200℃/6 h后处理即可具有优异的综合性能。

5.5　链延长BMI

因为两个马来酰亚胺（MI）环间R链的长度短，造成分子链刚性大、柔顺性差及固化物交联密度大等。因而通过延长R链的长度，增加链的柔顺性和自旋性，降低固化物的交联等手段以达到改善韧性的目的——即链延长的方法。目前按照R中所含官能团及元素的不同可将其分为酰胺型、亚脲型、环氧骨架型、醚键型、硫醚键型及酰亚胺型BMI等。

1）含酰胺键BMI　聚酰胺是分子主链的重复结构单元中含有酰胺基团（—NHCO—）的一类热塑性树脂的总称，包括脂肪族聚酰胺、脂肪－芳香族聚酰胺及芳香族聚酰胺。它们的主要特点是耐燃、耐热，机械强度高，耐磨，电绝缘性好。

2）含亚脲键BMI　亚脲树脂是一类含有（—HN—CO—NH—）基团的树脂，它具有较好的物理力学性能，电性能，自熄性和防霉性能。

3）含醚键BMI　含醚键BMI是较成功的一种链延长型BMI，醚键的引入使BMI的熔点降低，反应活性变差，200℃下的凝胶时间延长，固化温度升高。但醚键的引入可使力学性能大幅度提高，尤其是韧性明显地得到改善。

4）含酰亚胺键BMI　聚酰亚胺作为芳杂环工程塑料在耐热性塑料中占有十分重要的地位，是目前工程塑料中耐热性最好的品种之一。酰亚胺的引入即可提高BMI的韧性，同时又使耐热性几乎不受影响。含酰亚胺型BMI具有优异的热氧稳定性能。

5）含氨酯键BMI（BMU）　聚氨酯树脂是指高分子主链上含有许多重复的—NH—COO—基团的高聚物。含氨酯键的BMI首先是由糠醇和二异氰酸酯反应生成两边为呋喃环、中间为氨酯键的单体，此单体再和BMI经Diels－Alder反应，脱水形成BMU。BMU因氨酯键的引入反应性良好，固化温度较低，固化温度范围在187～248℃之间。固化物的韧性较佳，但耐热性较一般改性BMI体系差，起始分解温度为335℃，由统计法求得的耐热指数为210℃。

6）含芳酯键的BMI　液晶聚合物是一类具有优异性能的新型特种工程塑料。含刚性棒状芳酯键的BMI可作为热固性液晶聚合物。含芳酯键的BMI在有机溶剂中溶解性很差，熔点高，熔融温度和分解温度之间的温差较小，一旦熔融即发生聚合反应，因此工艺性较差，但固化物的热稳定性能好，T_d大于500℃。

7）含硅的BMI树脂　含硅BMI兼备了有机硅和聚酰亚胺的优点，具有热稳定性能好、热态机械强度保持率高、吸湿性低、介电常数小以及韧性优良等特点，是航空、电子、汽车、石油化工、钻井等方面极具发展潜力的功能材料。它可望成为高性能复合材料树脂基体、液晶定向膜、气体分离膜、结构胶黏剂、半导体保护涂层以及光敏材料等。

含硅BMI/玻璃布复合材料的性能数据见表2.5-83。

表2.5-83　含硅BMI/玻璃布复合材料的性能

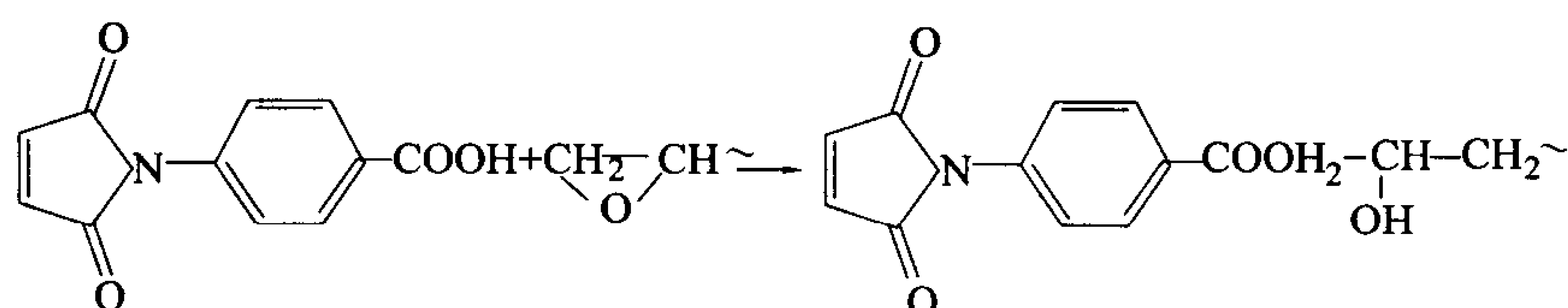
性　能	Si－O－C结构单元含量①			
	0.20	0.25	0.40	0.50
弯曲强度/MPa				
25℃	517	590	610	577
200℃	436	416	425	389
体积电阻率/Ω·cm	5.7×10^{14}	3.1×10^{14}	1.18×10^{15}	1.53×10^{15}
表面电阻率/Ω	2.36×10^{13}	2.88×10^{12}	9.27×10^{12}	5.10×10^{12}
介电系数（工频）	5.02	5.36	5.02	4.42
介质损耗因素（工频）	0.023 1	0.027 6	0.070 8	0.073 6
耐热指数/℃	245	231	229	224

①　以Si－O－C与亚胺环的数目比计。

成形工艺：200℃～210℃下7 MPa压力模压，后处理工艺为240℃/（2～3 h）。

8）含其他元素的BMI　BMI、羟基胺类和无机元素化合物（硼酸、正硅酸己酯、钼酸、正钛酸丁酯）反应生成含有元素BMI，如BBMI、SiBMI、MoBMI、TiBMI。元素BMI的反应速度较快，在180℃时的凝胶时间为3～5min，反应活性顺序为BBMI＞TiBMI＞MoBMI＞SiBMI。固化物在220℃老化30天后仅失重2.5%，他们的热氧稳定性高低的顺序为BBMI＞SiBMI＞TiBMI＞ MoBMI。

9）环氧树脂型BMI（EM）　以环氧树脂为R链合成的BMI树脂－环氧型马来酰亚胺（EM）兼有环氧树脂和BMI树脂各自的优点。其合成反应式为



影响 EM 合成的因素有很多，其中原料配比、反应温度和反应时间是合成的三个关键因素。当 MBA/EP 的配比过小时，制得的 EM 树脂虽然软化点低，溶解性好，但固化物的耐热性差。下面是几种 EM 的配比及代号：

EMC－1　CYD－128/MBA＝1/0.63（摩尔）
EMC－2　CYD－128/MBA＝1/0.76
EMC－3　CYD－128/MBA＝1/0.91
EMT－1　TDE－85/MBA＝1/0.63
EMT－2　TDE－85/MBA＝1/0.91

EM 树脂常温下为红棕色无定形固体，软化点一般在 30～44℃之间。EM 树脂的溶解性良好，能很好地溶解于丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、氯仿、三氯甲烷等溶剂中。EM 树脂的反应性与环氧树脂的结构和 EP/MBA 的配比有关，随着 EP/MBA 配比的增大，树脂凝胶时间缩短；在相同的温度下，EMT 系列的凝胶时间比 EMC 系列的凝胶时间短。其主要性能列于表 2.5-84、表 2.5-85 和表 2.5-86 中。

表 2.5-84　EM 树脂的性能

性能＼体系	EMC－1	EMC－2	EMC－3	EMT－1	EMT－2
外观	红棕色无定形固体				
溶解性	溶于丙酮、甲乙酮、三氯甲烷等普通有机溶剂中				
软化点/℃	30～33	32～35	33～36	35～38	40～44
凝胶化时间(160℃)/min	95	135	171	32	64
均相期（丙酮）/d	＞30	25	7	＞30	5

表 2.5-85　EM 固化树脂的性能①

后处理工艺	性能＼体系	EMC－1	EMC－2	EMC－3	EMT－1	EMT－2
235℃/12 h	弯曲强度/MPa	91	103	110	101	117
	冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	13.0	8.3	5.6	11.7	4.9
	HDT/℃	196	210	226	230	255
250/12 h	弯曲强度/MPa	92	110	114	109	118
	冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	8.3	7.7	4.6	7.2	5.3
	HDT/℃	204	232	248	242	266

① 固化工艺为 120℃/2 h＋150℃/2 h＋180℃/2 h＋200℃/2 h。

表 2.5-86　由 TGA 和 DTG 曲线求得的特征分解参数

特征参数＼树脂①	EMC－1	BMI
T_d/℃	410	420
T_{dp}/℃	449.1，682.4	512
Y_c（700℃）/%	30	＞53

① 后处理工艺为 235℃/12 h。

EM 体系含有较多的－OH 以及它们室温下的反应活性低，因此以 EM 为基体树脂制得的玻璃布预浸料具有良好的粘性、铺覆性和储存稳定性。制得的复合材料也具有优良的综合性能，见表 2.5-87。

表 2.5-87　EM/玻璃布复合材料的性能

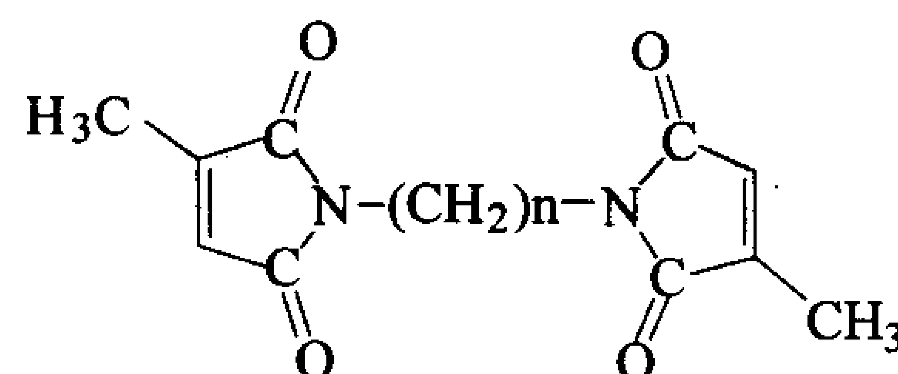
性能＼基体	EMC－1	EMT－1
拉伸强度/MPa	454	497
拉伸模量/GPa	21.8	24.6
拉伸断裂伸长率/%	2.4	2.1
弯曲强度/MPa	589	713
层间剪切强度/MPa	48.7	48.2
冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	139	121
树脂含量/%	34.2	33.8M

5.6　新型 BMI 树脂的合成

（1）甲基取代 BMI 树脂（MBMI）

取代 BMI 是由取代顺丁烯二酸酐和二元胺通用 BMI 的合成方法而制得，其合成的关键问题是取代顺丁烯二酸酐的合成。

1）脂肪族甲基取代 BMI 树脂　结构式如下所示：

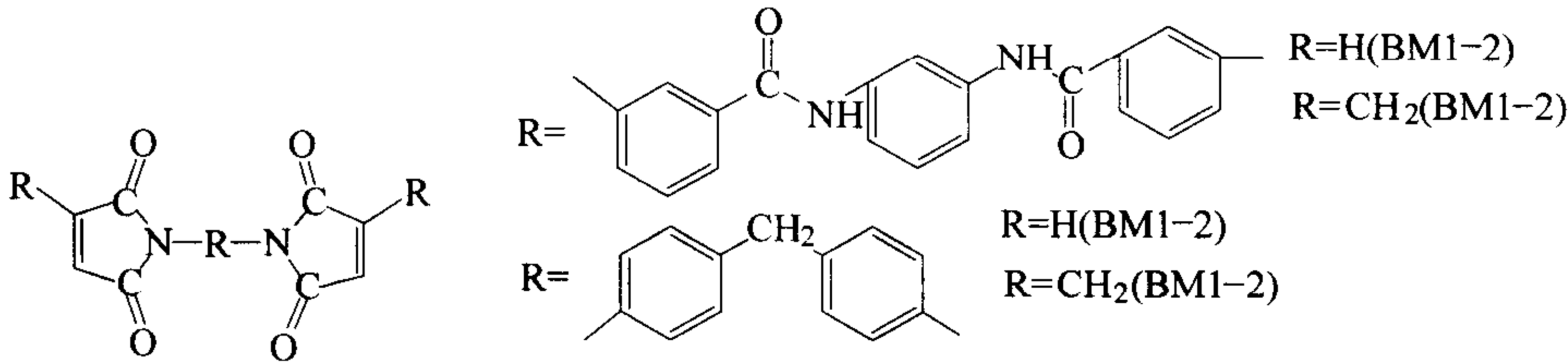


MBMI 及其固化物的性能如表 2.5-88，熔点和 T_g 随 n 值的增大而下降。

表 2.5-88　MBMI 及其固化物性能

n	熔点/℃	T_g/℃
4	107～111	188
6	103.5～105.5	175
8	75～78	115
10	49～52	78
12	47.5～50	60

2）芳香族取代 BMI 芳香族 BMI 的熔点高，融体黏度大，溶解性差，若在顺丁烯二酸酐中引入取代基，则破坏了 BMI 的结构规整性，使其结晶性变差，熔点大幅度下降，溶解性提高。两种 BMI 和 MBMI 的结构如下：



BMI/MBMI 共混体系固化物具有优异的热稳定性能和耐热性，它们的起始分解温度均大于 400℃，MBMI 因取代基的位阻效应使交联密度下降，耐热性变差。随着 MBMI 的加入，体系的 T_g 和 800℃下的残炭率明显下降，尤其是 T_g 下降幅度高达 200℃。

（2）稠环 BMI 树脂

由稠环的 BMI 成形的玻璃纤维复合材料的性能如表 2.5-89 所示。

表 2.5-89 稠环 BMI/玻璃纤维复合材料的性能

性能	试样 1	试样 2
树脂含量/%	23	30.4
密度/g·cm^{-3}	1.47	1.46
层间剪切强度/MPa		
室温	22.8	29.0
水煮 6 h	22.0	—
弯曲强度/MPa	312	490
拉伸强度/MPa	548	647
拉伸模量/GPa	8.45	10.8
LOI		
室温	72	70
300℃	60	—

（3）含噻吩的 BMI

相对低的分子量的含噻吩 BMI 和含有四苯基噻吩的 BMI 溶解性较好，可溶于弱极性溶剂如氯仿、丁酮中。结构中的刚性链会导致含噻吩 BMI 溶解性变差。

含噻吩 BMI 固化物具有优异的热稳定性能和热氧稳定性参见表 2.5-90。

表 2.5-90 含噻吩 BMI 及其固化物的 DTA 和 TGA 数据

BMI	固化温度/℃			在 N_2 中			在空气中		
	T_1	T_2	T_3	T_{di} /℃	T_{dp} /℃	Y_c /%	T_{di} /℃	T_{dP} /℃	T_{60} /℃
1	269	298	324	362	611	74	355	574	574
2	233	250	285	355	493	64	347	519	537
3	275	307	327	392	611	66	380	586	608
4	270	300	325	385	589	66	375	574	627
5	250	285	309	359	608	66	436	552	593
6	274	292	319	325	582	64	317	467	486

注：Y_c—800℃下的残炭率；T_{60}—质量损失 60%时的温度。

（4）多胺型马来酰亚胺树脂

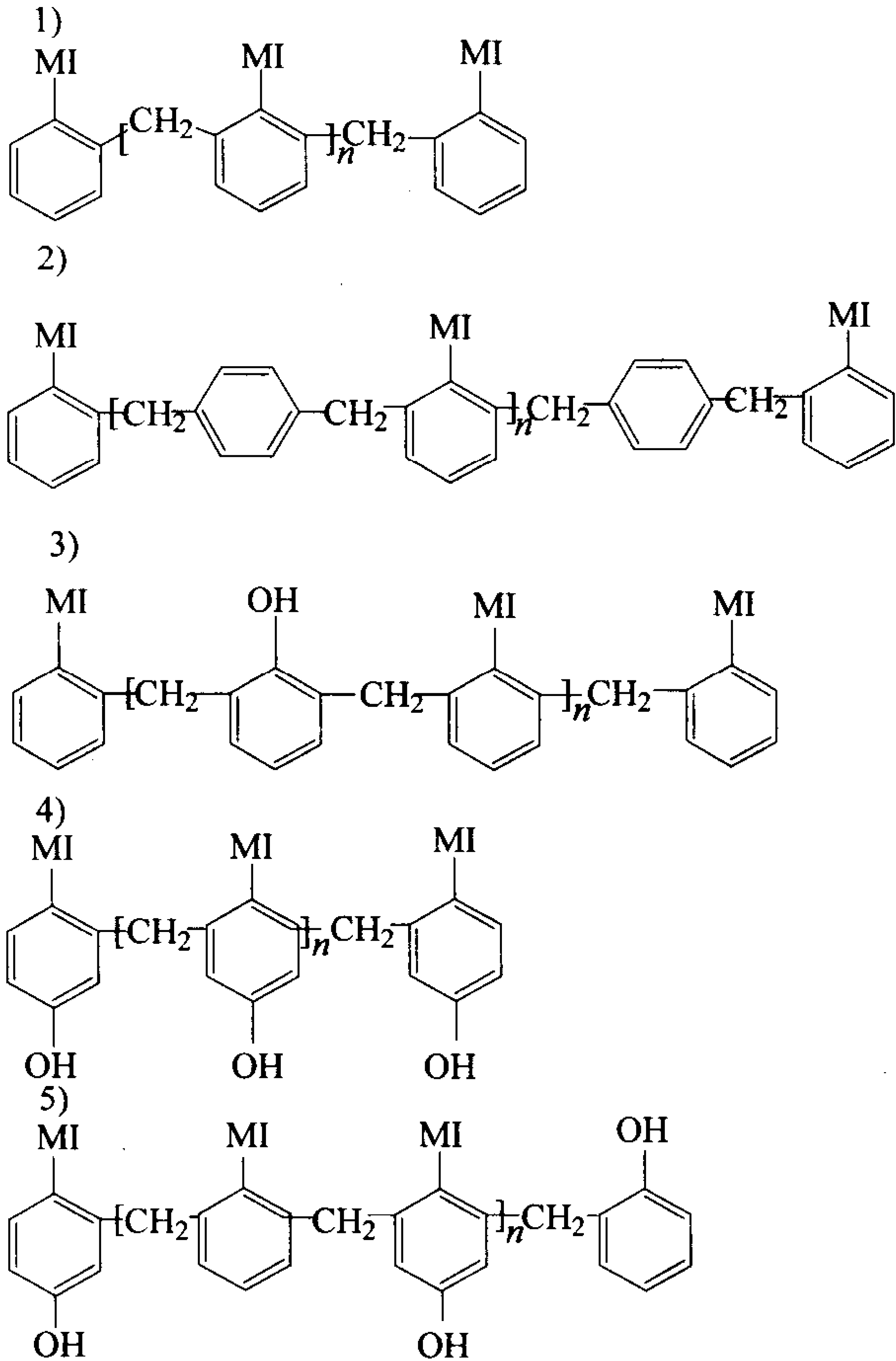
多胺和顺丁烯二酸酐反应脱水环化生成多马来酰亚胺树脂，根据分子量的不同称为 MP－2000 和 MP－2030。它们的主要性能见表 2.5-91。它们的成形工艺性和环氧树脂基本相同，可应用与先进复合材料、绝缘材料、印刷电路板涂层等。

表 2.5-91 MP－2000 和 MP－2030 的性能

性能	MP－2000	MP－2030
相对分子质量	800	740
软化点/℃	170～180	120～130
改性剂	环氧、橡胶、丙烯酸盐	—
固化剂	芳香胺、甲酚、酸酐、咪唑、双氰胺、引发剂	3，3′－二甲基－4，4′－二胺基二苯甲烷
溶解性	溶于丙酮、丁酮、二氯甲烷、四氢呋喃中	

（5）线性酚醛型多马来酰亚胺树脂

近年来人们为了提高 BMI 的热稳定性能发展了酚醛型多马来酰亚胺树脂，主要有以下几种：



马来酰亚胺树脂1）的耐热性和热稳定性能很好，T_g可达400℃以上，它的主要缺点是溶解性差，脆性大。为了解决其不足之处，开发了2）～5）的韧性多马来酰亚胺树脂，它们的韧性和1）相比有大幅度提高，而其耐热性几乎不受影响。

5.7 BMI树脂的其他改性方法

（1）VE改性BMI树脂

VE树脂是由环氧树脂和丙烯酸酯反应而得的，VE树脂在常温下为浅黄色透明的黏稠状液体，相对分子质量一般为550～650，它具有优良的黏结力和化学稳定性，耐热性好，固化工艺简单，可用引发剂引发固化，也可用光固化或电子束固化，可室温或加热成形。固化收缩率小，具有厌氧特性，可在空气中较长时间使用。它是BMI树脂有效的增韧剂，加入少量VE树脂便可使BMI的韧性大幅度提高。

1）VE树脂改性M－751树脂　M－751树脂是由含酰胺键的BMI及胺基单马组成。表2.5-92和表2.5-93分别是VE改性M－751树脂/玻璃布复合材料的力学性能和耐热性数据，它们的成形工艺为：170℃加压4 MPa，保温保压2 h，后处理工艺为220℃/24 h。

表2.5-92　VE改性M－751树脂/玻璃布复合材料的性能

性能	VE含量/%			
	0	1.58	3.09	4.98
树脂含量/%	27.2	30.4	29.3	32.9
LOI	53.6	48.6	43.3	41.8
弯曲强度/MPa	310	336	424	377
弯曲模量/GPa	18.5	19.9	22.8	21.3
层间剪切强度/MPa	33.2	36	43	40
冲击韧度/kJ·m^{-2}	81	98	103	101

表2.5-93　VE改性M－751树脂/玻璃布复合材料的性能

性能	VE含量，%			
	0	1.58	3.09	4.98
拉伸储存模量/GPa				
48℃	14.8	9.44	3.22	10.2
98℃	14.1	8.88	3.03	9.55
148℃	13.3	8.16	2.83	9.03
198℃	11.4	7.07	1.95	8.15
T_g/℃				
拉伸储存模量法	180	210	170	210
拉伸损耗模量法	275	245	240	250
tanδ法	275	—	265	250

2）VE改性BMI树脂　VE树脂能和BMI树脂共聚形成低软化点的预聚体，若配比和预聚工艺恰当则可得到溶解性（溶于丙酮）和综合性能良好的树脂体系。表2.5-94为E－51环氧树脂合成的VE树脂改性BDM制成的碳纤维复合材料的性能。

3）VE树脂改性BMI/二元胺体系　BMI/二元胺体系的韧性和耐热性较好，但溶解性和预浸料的黏附性较差，加入VE树脂后可使其溶解性、黏附性及韧性提高，但固化树脂的耐热性有所下降，表2.5-95是VE改性BDM/DDS体系复合材料的性能。

表2.5-94　VE改性BDM/碳纤维（玻璃纤维）复合材料的性能

性能	玻璃纤维	T－300
纤维体积含量/%	62	58
层间剪切强度/MPa		
25℃	71.1	85
150℃	65.1	77.4
200℃	63.5	69.7
250℃	54	64.3
弯曲强度/MPa		
25℃	1 360	1 460
150℃	1 190	—
200℃	1 190	1 250
250℃	1 105	1 120

表2.5-95　VE改性BDM/DDS体系/T－300复合材料的性能

性能	配方Ⅰ	配方Ⅱ
拉伸强度/MPa	1 310	1 350
拉伸模量/GPa	123	143
弯曲强度/MPa		
25℃	1 570	1 590
150℃	1 300	1 210
250℃	700	970
弯曲模量/GPa	96	100
层间剪切强度/MPa		
25℃	89.1	91.2
150℃	72.0	70.8
250℃	42.2	49.7
水煮48 h	83.1	85.8
冲击韧度/kJ·m^{-2}	75.4	79.3
纤维体积含量/%	56	65

注：配方Ⅰ为BDM/DDS/VE（E－51）＝100/34.6/78.8（质量比）
配方Ⅱ为BDM/DDS/F－44半丙烯酸酯树脂＝100/34.6/61.9；
固化工艺为140℃/0.5 h＋160℃/0.5 h＋180℃/2 h＋220℃/8 h。

（2）橡胶改性BMI

橡胶增韧BMI树脂的机理同橡胶增韧其他热固性树脂机理一样。橡胶改性剂通常带有活性基团（如羧基、羟基、胺基等），与BMI树脂中的活性基团反应形成嵌段。在树脂固化过程中，这些橡胶段一般从基体中析出，在物理上形成两相结构。在橡胶增韧BMI固化树脂体系中，橡胶诱发基体的耗能过程，提高基体的屈服变形能力达到增韧目的。

1）端羧基丁腈橡胶（CTBN）和端胺基丁腈橡胶（ATBN）增韧M－751树脂　表2.5-96是复合材料的性能数据。表2.5-97示出了橡胶改性M－751树脂/玻璃布复合材料的耐热性。

表 2.5-96　橡胶改性 M-751 树脂/玻璃布复合材料的性能

橡胶种类	用量/%	树脂含量/%	LOI	弯曲强度/MPa	弯曲模量 GPa	层间剪切强度/MPa	冲击韧度/kJ·m^{-2}
0	0	27.2	53.6	310	18.6	33.2	81.6
CTBN	1.13	30.6	46.0	392	20.4	45.5	91.7
CTBN	3.48	32.0	43.2	419	21.1	47.3	94.9
CTBN	4.69	33.2	41.0	456	23.1	49.5	98.1
ATBN	1.20	30.3	45.8	358	21.2	43.7	102
ATBN	2.58	32.9	43.6	386	22.2	45.8	103
ATBN	4.89	33.5	43.2	404	22.9	46.1	106

表 2.5-97　橡胶改性 M-751 树脂/玻璃布复合材料的耐热性

性能	ATBN/%				CTBN/%		
	0	1	3	5	1	3	5
拉伸储存模量/GPa							
48℃	14.8	9.88	2.74	12.9	8.18	3.56	7.00
98℃	14.1	8.94	2.59	11.8	7.89	3.31	6.54
148℃	13.3	8.14	2.43	10.9	7.32	2.98	5.98
198℃	11.4	6.44	2.00	8.77	5.73	2.42	3.94
T_g/℃							
拉伸储存模量法	180	195	190	185	185	220	245
拉伸损耗模量法	275	225	220	220	185	230	260
tanδ 法	275	245	255	240	170	230	260

2）橡胶改性 RTM（树脂压铸技术）树脂　苯乙烯、甲基丙烯酸羟乙酯和 BMI 树脂混合后形成的树脂体系具有优良得工艺性，在常温下黏度较低，仅为 0.05 Pa·s，它可用于 RTM 工艺成形复合材料，其中 BMI 树脂含量一般为 50%左右，其成形工艺为：室温/6～8 h+130℃/8 h+200℃/8 h。表 2.5-98 是橡胶改性的 RTM 树脂的性能数据。

表 2.5-98　橡胶含量对 RTM 树脂体系性能的影响

性能	0	ATBN（10%）	CTBN（10%）	VTBN（10%）
弯曲强度/MPa	113	103	49	83
弯曲模量/GPa	3.75	2.88	1.99	2.77
弯曲应变/%	3.0	3.8	2.5	3.4
Gic/J·m^{-2}	470	990	320	770
T_g/℃	250	—	—	—
HDT/℃	200	168	195	216

（3）热塑性树脂（TP）改性 BMI

热塑性树脂改性热固性树脂的机理是热塑性树脂的加入改变了热固性树脂的聚集态结构形成了宏观上均匀而微观上呈两相结构。这种结构可有效地引发银纹及剪切带，使材料可发生较大的形变，由于银纹和剪切带的协同效应以及热塑性树脂颗粒对裂纹的阻碍作用，阻止裂纹的进一步扩展，使材料在破坏前消耗更多的能量，达到增韧改性的目的。

影响增韧效果的主要因素有热塑性树脂的主链结构，分子量、颗粒大小、端基结构、含量以及所用溶剂的种类和成形工艺等。

1）聚苯并咪唑（PBI）改性 BMI　将 10%的三种不同粒径的 PBI 分别加入到 Compimide 795 和 Matrimid 5292B 体系中，组成 CM-2、CM-3、CM-4 体系。从表 2.5-99 可以看出，三种不同粒径 PBI 的加入对 T_g、模量几乎没有影响，而 G_{ic} 值大幅度提高，耐湿热性稍有下降。

表 2.5-99　树脂的配方和性能

	项目	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4
配方	Matrimid 5292B/%	33.35	30	30	30
	Compimide 795/%	60.65	60	60	60
	PBI < 10①	—	10	—	—
	PBI 15-44①	—	—	10	—
	PBI32-63①	—	—	—	10
性能	DMTA，干态				
	T_g/℃	251	250	254	252
	室温模量/GPa	4.53	3.97	3.85	3.87
	模量下降一半时温度/℃	211	211	213	211
	DMTA，湿态				
	T_g/℃	182	175	181	178
	室温模量/GPa	3.86	3.6	4.27	3.5
	模量下降一半时温度/℃	151	150	152	151
	室温剪切模量/GPa	1.97	1.98	1.98	1.92
	Gic/J·m^{-2}	128	272	247	242
	吸水率/%②	3.24	3.93	4.03	3.98

① 粒径。
② 71℃，14 天，100%湿度。
注：固化工艺为 177℃/4 h+ 218℃/6 h。

2）热塑性树脂改性 Compimide 796/TM-123 体系　将 Compimide796/TM-123 = 65/35 和热塑性树脂溶于三氯甲烷中混合均匀，在 35℃～45℃使溶剂挥发，在 130℃/1h+150℃/5 h使树脂固化到 B 阶，在 230℃、7 MPa 压力下成形 2 h，冷至 150℃卸压，后处理工艺为 230℃/10 h。

表 2.5-100 给出了 Compimide 796/TM-123/TP固化树脂的性能，可以看出，热塑性树脂含量为 33%时，Gic可提高 4～5倍，因分子量的差异聚醚酰亚胺在低含量时就表现出显著的效果。随 TP 含量增加弹性模量稍有降低，当聚醚酰亚胺含量为20%～26%时高温模量（250℃）大幅度下降。

表 2.5-100　Compimide 796/TM-123/TP（65/34/TP）性能

性能	温度/℃	热塑性树脂/%						
		0①	0②	13.04U	25.9U	20PH	33PH	20PS
弯曲强度/MPa	23	132	115	117	139	115	126	95
	177	103	84	97	64	95	110	37
	250	74	77	45	22	91	83	—
弯曲模量/GPa	23	3.92	3.86	3.72	3.77	3.65	3.40	3.49
	177	2.90	3.27	3.02	3.08	2.88	2.81	1.97
	250	2.24	2.39	1.71	0.41	2.77	2.40	—
弯曲应变/%	23	3.75	3.04	3.35	3.96	3.09	3.92	2.67
	177	3.72	2.73	3.38	2.12	3.44	4.20	—
	250	4.69	4.77	2.99	4.07	4.52	5.20	—
G_{ic}/J·m^{-2}	23	182	225	462	841	454	1091	440

① 固化工艺为 190℃/3 h+230℃/10 h。
② 固化工艺为 170℃/2 h+190℃/2 h+210℃/3 h+230℃/10 h。
U——Ultem 1000 聚醚酰亚胺；PH10——聚已内酰脲；PS1700——聚砜。

3）聚砜（PSF）和聚醚砜（PES）增韧BMI 表2.5-101中的配方Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ分别为聚醚砜、聚砜改性BMI树脂及未加TP的改性BMI树脂，它们制成的预浸料具有较好的黏性和铺覆性，适用期1个月以上，它们的固化工艺为180℃/2 h，后处理工艺为200℃/6 h + 250℃/4.5 h。一般TP含量为15%左右时才有比较明显的效果。通过SEM照片观察固化树脂的微观结构TP是以球形颗粒的形式分散于BMI基体中，分布均匀，这些颗粒可以抑制微裂纹的扩展。

表2.5-101 复合材料力学性能

性能		树脂Ⅰ	树脂Ⅱ	树脂Ⅲ
弯曲强度/MPa				
	25℃	1 684	1 935	—
	150℃	1 440	—	—
	200℃	1 190	—	—
	230℃	964	1 250	—
弯曲模量/GPa				
	25℃	119	150	—
	150℃	123	—	—
	200℃	120	—	—
	230℃	117	151	—
层间剪切强度/MPa				
	25℃	110	112	103
	150℃	80.1	—	—
	200℃	62	—	—
	230℃	56	52	69
冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$		108	159	85

（4）本征增韧型马来酰亚胺树脂

本征增韧型马来酰亚胺树脂是在马来酰亚胺树脂的分子链中引入活性基团，通过它与马来酰亚胺环的共聚反应来达到增韧改性的目的。由于它可以根据需要任意选择共聚基团类型、主链结构及共聚基团的含量，所以该方法具有很强的分子可设计性。

烯丙基化合物是BM和马来酰亚胺树脂混熔后在室温下具有良好的储存稳定性，而在中高温下具有优良的反应I改性的优良共聚体，它活性，他们经过“烯”加成反应和Diels-Alder反应能形成耐热、强韧的梯形结构。目前开发出的新型马来酰亚胺树脂很多，通过选用链延长型和多马来酰亚胺树脂为基体树脂进行本征增韧的研究，合成出了含有烯丙基的链延长型BMI（CM2）和含有烯丙基的多马来酰亚胺树脂(PM2、PM3)

（5）氰酸酯树脂改性BMI（BT树脂）

氰酸酯树脂是一类带有—OCN官能团的树脂，其固化物具有良好的力学性能、耐热性及优异的介电性能。

氰酸酯树脂和BMI在较高温度下(170~240℃)进行共聚反应得到的树脂（BT树脂）具有优异的成形加工性，树脂固化物具有较高的耐热性、电气特性、耐潮湿性、耐磨性、尺寸稳定性以及很好的高温力学性能。

除此之外，还有苯乙烯基吡啶改性BMI、双环戊二烯改性BMI、苯乙烯改性BMI树脂等。

法国Rhone－Poulenc公司Kinel材料的性能见表2.5-102～表2.5-105。

表2.5-102 Kinel材料的性能

性能		单位	Kinel		
			5504	5514	5515
色泽			黑	黑	黑
密度		$g \cdot cm^{-3}$	1.9	1.7	1.6
弯曲强度	25℃	MPa	350~400	150	120
	200℃		300~350	130	—
	250℃		250~300	125	100
弯曲模量	25℃	GPa	25	13.1	8.5
	200℃		21	11.5	—
	250℃		18	10.5	6.0
拉伸强度	25℃	MPa	190	45	—
	250℃		160	—	—
压缩强度	25℃	MPa	235	240	—
	200℃		170	—	—
	250℃		130	—	—
冲击强度（悬臂梁带缺口）		$J \cdot m^{-1}$	908	299	107
洛氏硬度M			120	126	—
24 h浸渍后的吸水率		%	—	0.75	—
线胀系数		$10^{-5}K^{-1}$	1.5	3.5	—
热导率		$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	0.502 4	0.355 9	—
体积电阻率		$\Omega \cdot cm$	9.2×10^{15}	11×10^{15}	1.5×10^{15}
介电强度		$kV \cdot mm^{-1}$	20	18	21

续表 2.5-102

性能	单位	Kinel		
		5504	5514	5515
介电常数（1 MHz）		4.7	4.5	5.2
介质损耗因素（1 MHz）		9×10^{-3}	17×10^{-3}	3.3×10^{-3}
热变形温度	℃	360	350	340
成形收缩率	%	0.2	0.2	0.2
耐辐照（10^8 Gy）	力学方面的性质无变化			
用途	在高温时要求高强度的电机、飞机、汽车用结构材料和耐辐照材料			

表 2.5-103　滑动零件用 Kinel 材料性能

性能		单位	5505	5508	5517 烧接成形品	5518
色泽			黑	黑	黑	黑
密度		$g\cdot cm^{-3}$	1.43	1.55	1.5	1.4
弯曲强度	25℃	MPa	90	80	55	50
	250℃		70	55	30	40
弯曲模量	25℃	GPa	6.3	7.4	3.8	2.75
	250℃		5.3	7.0	3.4	2.25
拉伸强度	25℃	MPa	40	33	29	35
	250℃		25	22	22	25
压缩强度	25℃	MPa	140	110	110	140
	250℃		106	78	73	78
冲击强度（悬臂梁带缺口）		$J\cdot m^{-1}$	13	21	16	13
洛氏硬度　M			112	95	95	115
24 h 浸渍后的吸水率		%	0.6	0.6	1.2	0.3
线胀系数		$10^{-5}K^{-1}$	1.9	1.5	2.5	6.6
热导率		$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	1.620 3	1.457 0	0.711 8	2.135 3
热变形温度		℃	>290	>290	>290	280
成形收缩率		%	0.6	0.5	0.5	0.8
摩擦系数			0.10~0.25	0.10~0.25	0.10~0.25	0.1~0.2
磨耗量	低 PV 值	mm	0.002	0.005	0.012~0.02	0.04
	高 PV 值		0.3	0.047	0.05	0.004~0.008
用途		各类轴承，滑动零件				阀座，电绝缘性滑动零件

表 2.5-104　Kinel 5505、5508 的动摩擦系数随温度的变化情况（低速高荷重下）

种类	荷重/MPa	动摩擦系数				
		室温	100℃	150℃	200℃	250℃
Kinel 5505	7	0.20	0.18	0.17	0.12	0.08
	14	0.21	0.20	0.19	0.15	0.10
Kinel 5508	7	0.21	0.18	0.18	0.12	0.05
	14	0.21	0.18	0.17	0.14	0.04

表 2.5-105　各种滑动零件用材料的磨耗特性（高速低荷重）

种类	荷重/MPa	滑动速度/$m\cdot s^{-1}$	1 000h 后的磨耗量/mm
Kinel 5505	0.3	0.5	0.04
	0.3	1.1	0.75
Kinel 5508	0.3	0.5	0.13
	0.3	1.1	1.2
Kinel 5517	0.3	1.1	0.3~0.5

编写：凌　红（四川大学）

第6章　其他塑料

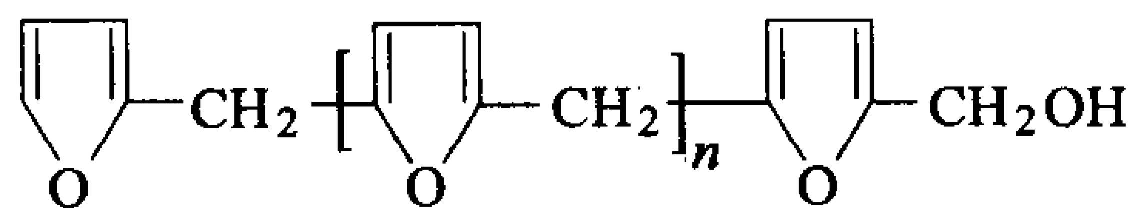
1　呋喃树脂

呋喃树脂是指分子结构中含有呋喃环的热固性树脂。它是以糠醛或糠醇为主要原料而制成的树脂。其主要品种有糠醇树脂、糠醛树脂、糠酮树脂、糠脲树脂等。

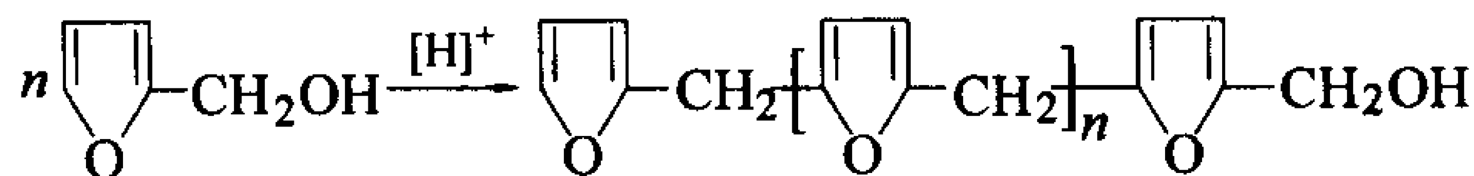
呋喃树脂的初聚物是线型的可溶可熔棕黑色黏稠液体；固化时没有低分子物析出，可用低压法制成各种制件；固化后的树脂能耐强酸（氧化性酸除外）、强碱和有机溶剂的侵蚀，耐热温度高。其缺点是韧性差，抗冲强度不高。呋喃树脂主要用作胶黏剂、清漆、浸渍液、铸塑料、模压及层压塑料等，还可以与环氧树脂、酚醛树脂等制成改性塑料。

1.1　糠醇树脂

糠醇树脂的分子结构式为：



1）制备　糠醇树脂主要是以糠醛制得的糠醇为单体，在酸性催化剂如盐酸、硫酸、三氯化铁等存在下缩聚而成。工业上通常是用70%（质量）糠醇水溶液，以硫酸或盐酸为催化剂，控制反应物料pH值在1.7～2.3之间，反应温度70～75℃，最终制得线型的可溶透明液体树脂——初聚物。糠醇树脂在固化剂如苯磺酸等强酸作用下，呋喃环开环进行固化反应，室温即能迅速固化成体型不溶不熔高聚物。其反应式如下：



2）性能　糠醇树脂在未固化前为红色黏稠的透明液体，能溶于二氧六环、丙酮、醇、醚等有机溶剂中，但不溶于苯。它能与很多增塑剂、热塑性树脂、热固性树脂、橡胶等很好地混溶。固化后的树脂为不溶不熔的聚合物，耐热性较好，硬度较高，耐水性好，耐酸碱及有机溶剂侵蚀。

糠醇树脂与石棉、石墨、木材、陶瓷等许多材料有良好的粘接性，用这些材料作填料可制成糠醇填充塑料。用玻璃纤维增强可制成玻璃纤维增强层压塑料，其性能见表2.6-1。该树脂还可配制成各种防腐蚀胶泥和防腐涂料。糠醇树脂最大的缺点是脆性大，对光滑无孔基材表面粘接性差，收缩性较大，通常需用其他树脂改性。

表2.6-1　糠醛树脂玻璃纤维增强塑料的性能

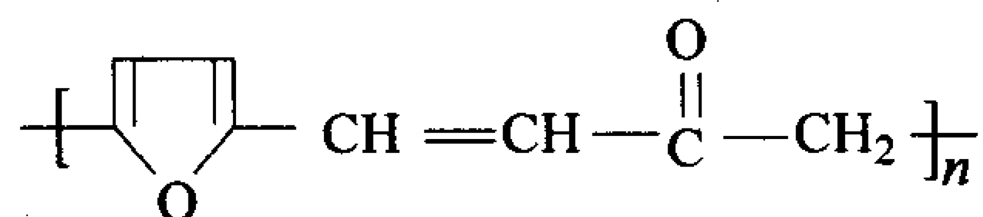
性　能	数　值
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.6～1.8
冲击韧度/$J\cdot m^{-2}$	800～1 600
表面电阻率/Ω	10^{10}～10^{12}
体积电阻串/Ω·cm	10^{10}～10^{12}
相对介电常数	4.0～6.0
介质损耗因数	0.02～0.04

3）用途　糠醇树脂的防腐蚀性能与环氧树脂、酚醛树脂相近，可作为耐腐蚀涂料、衬里、胶泥、玻璃钢管道、阀门、泵件等，用于化工防腐蚀场合以及做木材等多孔性材质的胶黏剂。

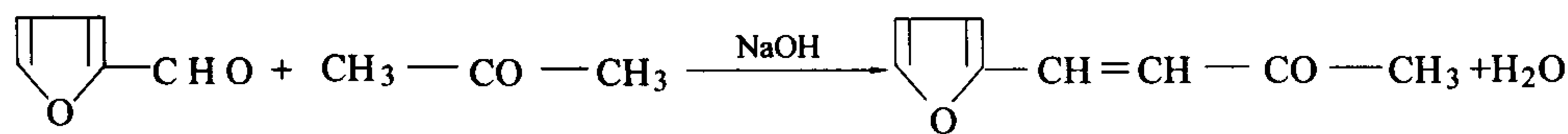
国外生产厂家和牌号有：美国Altas Minerals Products Co. Alkor；美国U.S.Stoneware，Duralon；美国Furane Plastic & chemical Inc，Resin X；美国3M，Fura－tone；日本日立制作所，ヒタフラン；日本富士树脂公司，Fujinon－1005。

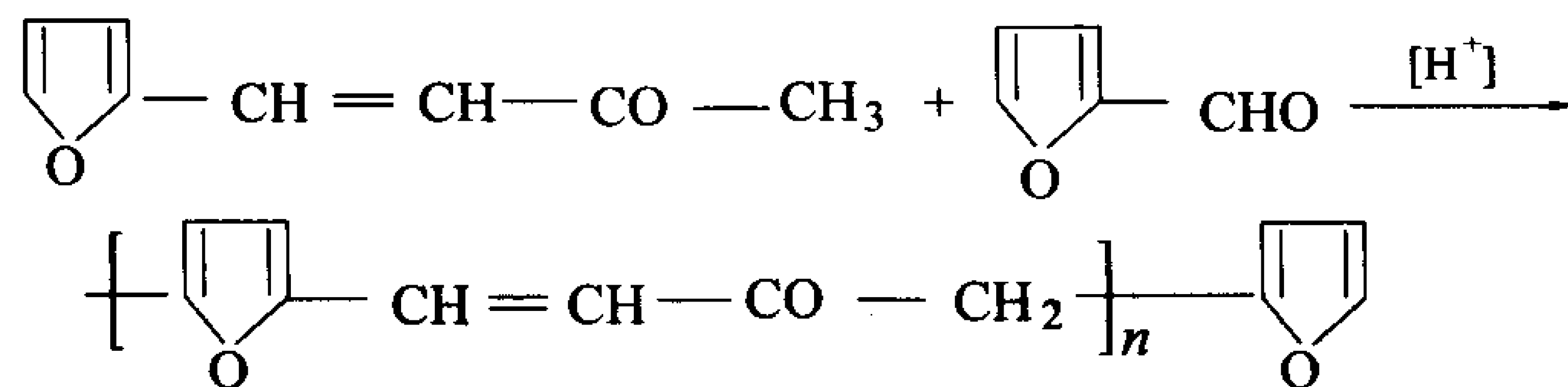
1.2　糠酮树脂

糠醛丙酮树脂（furfural acetone resins）的分子结构式为：



1）制备　将等物质的量之比的糠醛和丙酮在氢氧化钠催化剂存在下，于40～60℃进行缩合反应生成糠酮单体，然后用硫酸中和，并使反应混合物呈酸性，控制pH值2.5～3.0，于100℃下使糠酮单体进行缩聚反应1 h。缩合反应结束后，加入液碱中和，水洗涤，最后在真空下加热脱水，当浓缩温度达120℃时脱水结束，得到产品。其反应式如下：





2）性能　糠酮树脂是一种褐色黏稠状液体，在苯磺酸、对氯苯磺酸等固化剂存在下可固化。固化后的树脂具有优良的耐酸、耐碱性，良好的耐热性能和电绝缘性能。缺点是不耐氧化性介质。表2.6-2为模压法制得的呋喃树脂玻璃钢的性能。

3）用途　糠酮树脂通过模压法、手糊法和缠绕法等成形方法，制成的玻璃钢可用于耐强酸碱及酸碱交换使用的耐腐蚀介质设备。糠醛树脂与环氧树脂的混合物用于船舶螺旋浆上作防护涂层效果良好。

表 2.6-2 呋喃树脂玻璃钢性能

性 能	数 值
密度/g·cm⁻³	1.7
吸水率/%	0.1
马丁耐热/℃	300
拉伸强度/MPa	210
弯曲强度/MPa	150
压缩强度/MPa	350
冲击韧度/kJ·m⁻²	195
相对介电常数	7.9

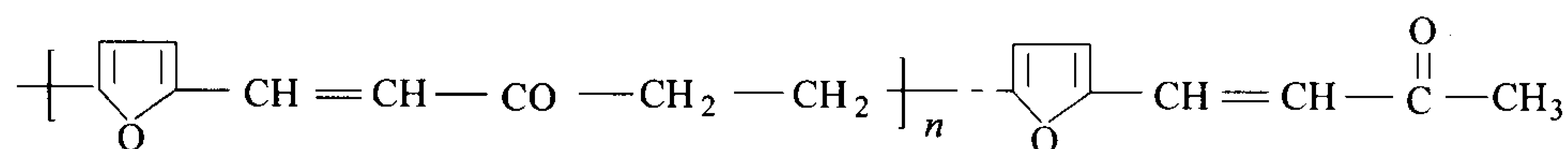
续表 2.6-2

性 能	数 值
介质损耗因数	0.013
体积电阻率/Ω·cm	2×10^{14}
介电强度/kV·mm⁻¹	17.5

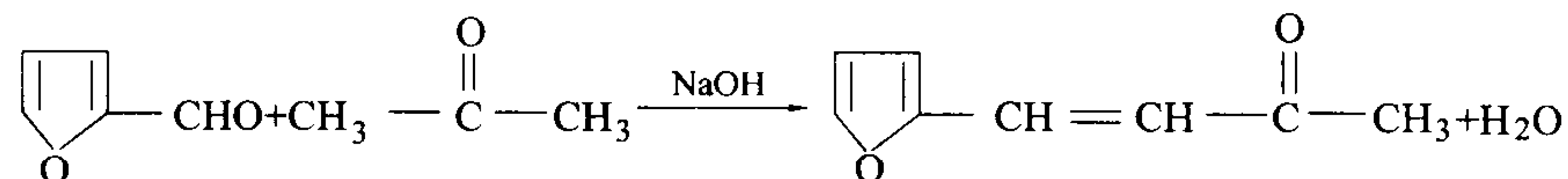
国内外生产厂家有：苏州益民化工厂；安徽安庆朝阳化工厂；江苏扬州化工厂；浙江瑞安塘下化工厂；美国 Invingtor Varnish & Insulator Co.， Fura tone。

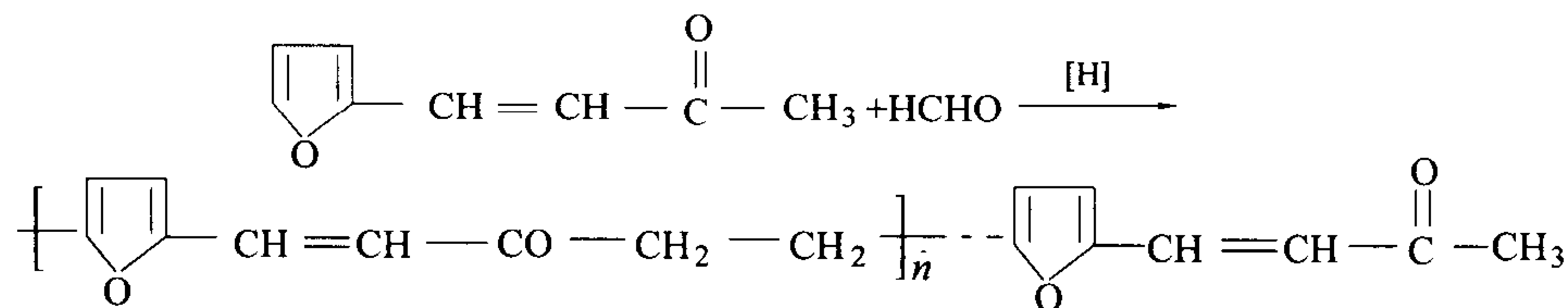
1.3 糠酮醛树脂

糠酮醛树脂全称糠醛－丙酮－甲醛树脂（furfural ace－tone formaldenyde resin)，其分子结构式为：



1）制备 糠酮醛树脂制备一般分两步：首先将糠醛与丙酮等按等物质的量之比加入反应釜，在氢氧化钾存在下于40～60℃反应生成糠酮；然后加入甲醛，在硫酸存在下于100℃反应即得糠酮醛树脂，其反应式如下：





2）性能 糠酮醛树脂是黑褐色黏稠液体，在苯磺酸等酸性固化剂存在下生成不溶不熔的固体树脂。固化后有良好的耐酸碱性、耐热性和电绝缘性。缺点是性脆、易裂，抗冲强度和粘接强度均不高，常需加入环氧树脂等改性。

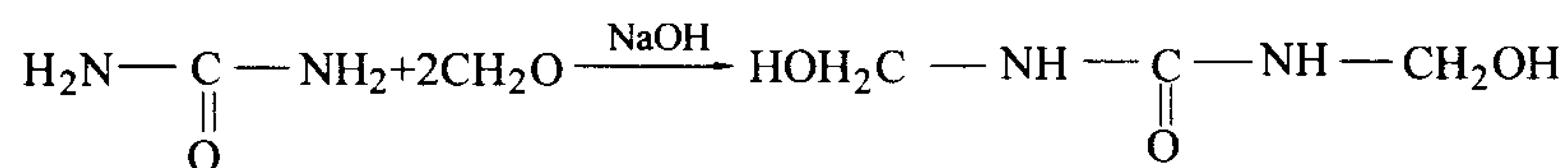
3）用途 糠酮醛树脂主要用于制造电气绝缘部件、耐酸碱胶泥及层压制品。经环氧树脂改性后的糠酮醛树脂，广泛用于化工防腐蚀涂层，耐酸、耐碱、耐有机溶剂性，可在120～130℃下使用。

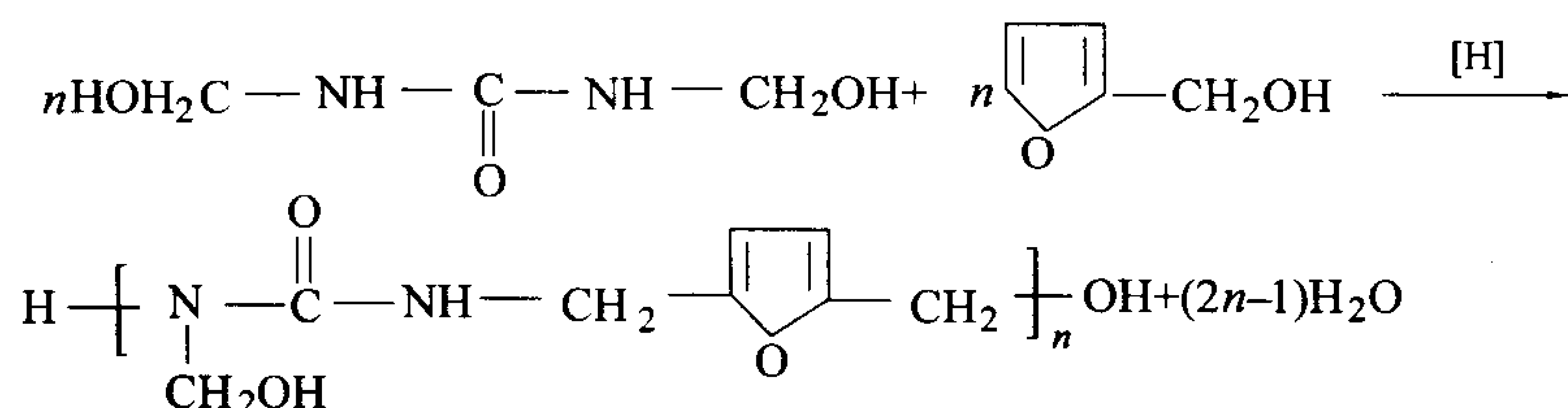
国内生产厂有：浙江瑞安塘下化工厂，安庆市朝阳化工厂。

1.4 糠脲树脂

糠脲树脂全称糠醇改性脲醛树脂（furfuryl alcohol－modified urea formaldehyde resins)，俗名呋喃Ⅰ型树脂，主要用作胶黏剂。

1）制备 先将甲醛和尿素按一定比例投入反应釜中，在碱性催化剂存在下于100℃反应到规定黏度后，中和脱水制成二甲醇脲，用乙醇醚化后，再加入糠醇进行醚交换反应，在酸介质中于100～110℃反应到规定黏度，再经中和脱水即得线型糠醇改性脲醛树脂。其反应式如下：





2）性能　糠醇改性脲醛树脂是一种琥珀色或褐色透明黏稠液体，属热固性树脂，常用的固化剂有芳烃磺酸与工业磷酸的混合物。液态树脂遇酸即发生固化反应。它作胶黏剂时收缩性小，粘接力和耐热性均好。辽阳有机化工厂热芯盒树脂企业标准见表 2.6-3。

表 2.6-3　热芯盒树脂企业指标（辽阳有机化工厂）

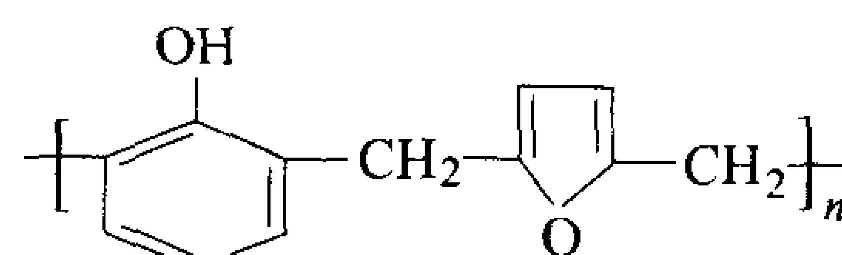
性　　能	指　　标
外观	琥珀色或褐色透明黏稠液体
游离甲醛含量/%	≤5
固体含量/%	≥75
氮含量/%	≤13.5
pH 值	6.5～7
黏度（20℃）/10^{-3}Pa·s	25～40
常温拉伸强度/MPa	≥2.8
固化时间（215℃）/s	≤40

3）用途　主要用于铸造行业翻砂制芯用的胶黏剂以代替桐油、合成油脂等。其优点是固化速度快，砂芯强度高，不易变形，铸件尺寸精确，粘接性好、耐热。可用木质、塑料或铝制芯盆代替原金属芯盒，提高了生产效率。它还可用作清漆以及浸渍纸张、石棉布等压制成层压制品，也可作小批量的手工调芯等。

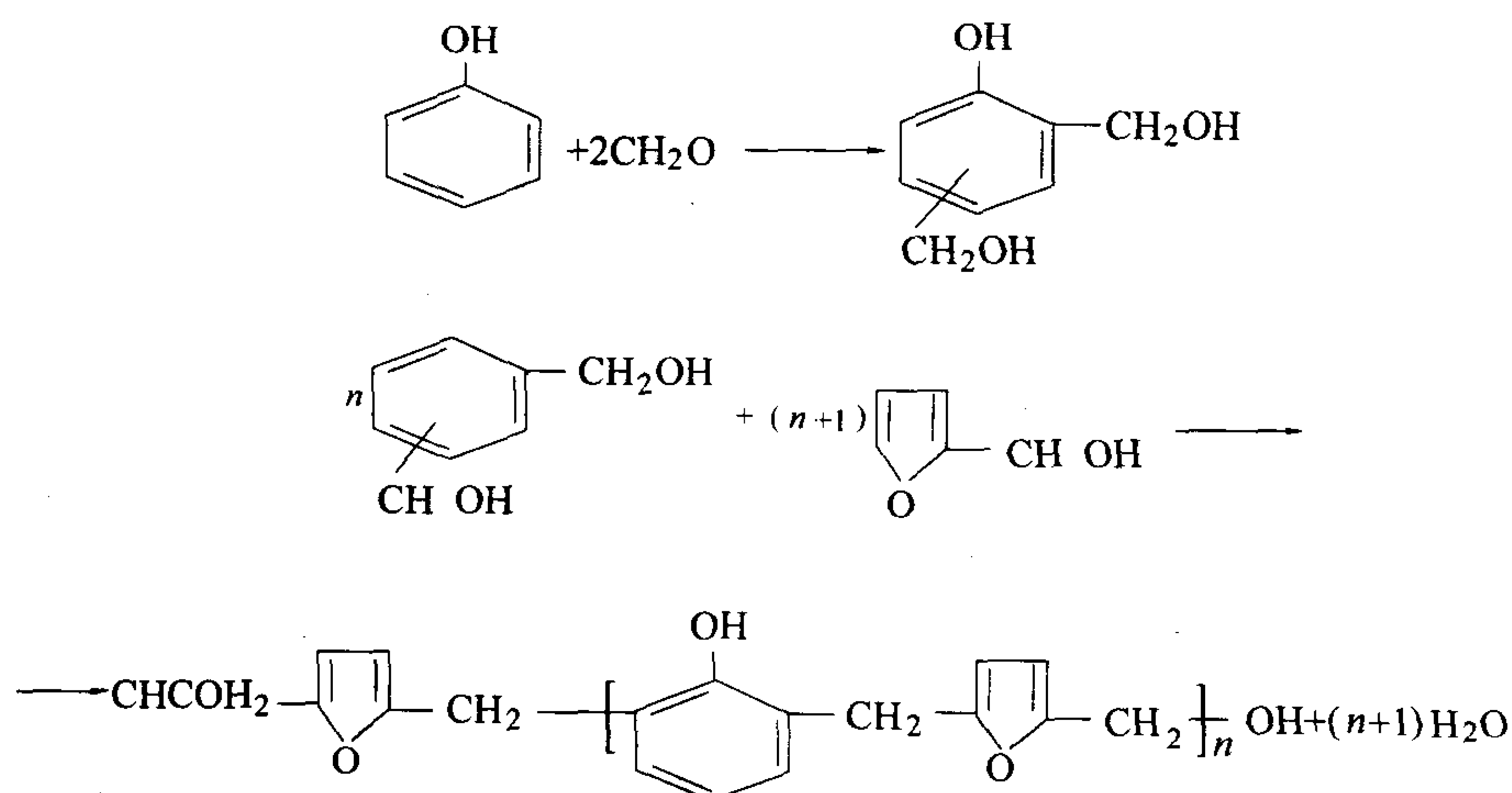
国内生产厂有辽阳有机化工厂、北京日用化工二厂、广州化工厂、江苏南通农药厂等。

1.5　糠酚醛树脂

糠醇改性酚醛树脂（furfuryl alcohol – modified phenotic resins）的分子结构为：



1）制备　先将苯酚与甲醛按一定比例投入反应釜中，达规定黏度后再加入定量糠醇继续反应到所要求的黏度，经中和、脱水即得糠酚醛树脂。其反应式如下：



2）性能　糠醇改性酚醛树脂是一种棕色黏稠液体，在铸造芯砂、型砂方面是一种自硬粘接剂。当加入固化剂时，能固化成热固性塑料。质量指标见表 2.6-4。

表 2.6-4　辽阳有机化工厂糠醇改性酚醛树脂质量指标

指标名称	指　　标
外观	棕色透明黏稠液体
黏度/Pa·s	≤0.2
pH	6～6.5
固体含量/%	≥65
游离甲醛含量/%	≤1.5
氮含量/%	≤5～9
水分/%	≤3

3）用途　主要用于铸造行业翻砂制芯的胶黏剂，代替桐油、合成脂油等。

国内主要生产厂：辽阳有机化工厂。

2　纤维素塑料

纤维素塑料（cellulose plastics）是由棉绒、草类、木类等天然高聚物为原料制成的。由于纤维素高分子链上有很多羟基在主链上形成氢键，因而纤维素本身是不溶、不可塑材料。将纤维素经改性获得纤维素的衍生物，这些衍生物是具有可塑性的半合成形纤维素酯类和纤维素醚类。纤维素塑料具有一系列的优良性能，如表面硬而韧，质轻，耐振，易染色，耐弱酸及碱，可获得不同的透明度，有良好的耐室外老化性能，容易成形加工和修饰，对人体皮肤及金属具有无腐蚀性、无毒等优点。

2.1　硝酸纤维素

硝酸纤维素（cellulose nitrate，CN）俗称赛璐珞，其分子结构式为：

$[C_6H_7O_2(ONO_2)_x(OH)_{3-x}]_n$，一般 $n = 3\,500 \sim 10\,000$，相对分子质量约为 60 万～150 万。

1）制备　将纤维素用硝酸及硫酸组成的混合酸硝化后，再经除酸、预洗、煮沸、洗净、脱水、用醇除水，就得到含醇的硝酸纤维素。其反应式如下：



$$C_6H_7O_2(OH)_3 + xHONO_2 \longrightarrow C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x + xH_2O$$

2）性能　在各类纤维素衍生物中，硝酸纤维素属无机纤维素类，是纤维素中的羟基被硝酸酯化成 $-ONO_2$ 的产物。酯化度不同，其氮含量、性能和用途也不同。CN 是白色无味的固体，色泽鲜艳，不加填料是透明的，且容易加工。作

塑料使用的 CN，酯化度在 2.0～2.2 之间，氮含量一般为 10.8%～11.1%。硝酸纤维素塑料质坚而韧，色鲜艳，易加工，着色性好，尺寸稳定性好，有较高的机械强度，吸水性低，对水和一般稀酸溶液稳定。缺点是易燃，在光热作用下会退色，甚至发脆。其性能及指标见表 2.6-5～表 2.6-8，美国 CN 塑料（片材）标准见表 2.6-9。

表 2.6-5 硝酸纤维素塑料的一般性能

性能		数值
密度/$g \cdot cm^{-3}$		1.35～1.40
拉伸强度/MPa	（断裂，23℃） （断裂，70℃） （屈服，23℃）	48.3～55.2 20.7～27.6 41.4～48.3
断裂伸长率/%		40～55
屈服弯曲强度/MPa		66.8～79.3
屈服压缩强度/MPa		41.4～75.8
载荷下变形（13.8 MPa）/%		40～55
弯曲弹性模量/GPa		1.6～1.7
悬臂梁冲击强度（缺口）/$J \cdot m^{-1}$	23℃ -40℃	166.7～273.4 80～133.4
洛氏硬度 R		95～115
折射率		1.49～1.51
流动温度/℃		143～152
热导率/W·$(cm \cdot K)^{-1}$		0.13～0.21
比热容/KJ·$(kg \cdot k)^{-1}$		1.256～1.675
线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$		12～16
热变形温度/℃	0.46 MPa 1.82 MPa	93～104 60～71
燃烧速度		快速
介电强度(3.175 mm 厚)/$kV \cdot mm^{-1}$		12～24
体积电阻率/$\Omega \cdot cm$		10^{10}
吸水率/%		1.0～2.0
相对介电常数（60 Hz）		7.0～7.5
介质损耗因数		$(9～12) \times 10^{-2}$

表 2.6-6 白色乒乓球用赛璐珞性能指标
（上海赛璐珞厂企业标准）

性能	优级品	一级品	二级品
幅面尺寸/mm	≥1 300×62	≥1 300×62	≥1 300×62
厚度/mm	0.50～0.54	0.49～0.54	0.48～0.54
同一片内误差/mm	$\leq 2\times10^{-2}$	$\leq 3\times10^{-2}$	$\leq 4\times10^{-2}$
拉伸强度/MPa	≥55	≥50	≥54
断裂伸长率/%	≥20	≥18	≥18
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.395	1.390	1.380
吸水率/%	3.0	3.0	3.0
挥发性/%	3.0	3.0	3.0
溶解性/h	2	2	2

表 2.6-7 有光透明赛璐珞 RS-1 性能指标
（沪 Q/SLL101—65）

性能	指标
幅面尺寸/mm	≥1 300×600
厚度/mm	0.27～7
挥发失重/%	3～4.5
拉伸强度/MPa	0.47～0.36（随板厚减少）
断裂伸长率/%	17～10（随板厚减少）
透光率/%	82～70（随板厚减少）
一张板上缺陷/%	杂质污点、凹痕、鸳鸯色、汽泡砂眼、不光亮点、网状．划线符合要求（从略）

表 2.6-8 赛璐珞透明料、光料、色料性能指标
（沪 Q/HG13-231—79，沪 Q/HG13-232—79）

性能	一级品	二级品
长/mm	≥1 300	≥1 050
宽/mm	≥600	≥560
厚度/mm	0.27～7	0.27～7
挥发失重/%	3～4.5	3～4.5
张面利用率/%	≥95	≥90
一片纸上缺陷/%	≤5	≤10

3）加工　将含水硝化棉用酒精脱水后，与增塑剂（樟脑）、溶剂（酒精或丙酮）、染料（或颜料）等在捏合机中于 36℃搅拌制成均匀混合胶体；然后在压滤机中于 60℃左右约 5～20 MPa 压力下过滤，除去杂质；再经压延成粗片，最后压块、刨片、干燥等工序直接压成块件。块件可切剥成薄片，或把块件、挤出棒材和管件切成小的片段，最后模压成最终制品。模压温度为 85～121℃，压力为 13.8～34.5 MPa。除上述压块法外，CN 塑料也可用湿法挤出棒材和管材，模塑后静置成熟，使溶剂蒸发逸出。但 CN 塑料不能用注射成形。

4）用途　CN 塑料可用作乒乓球、文教用品（如三角尺、笔杆、乐器外壳）、生活用品（如玩具、化妆品盒具、伞柄、自行车手柄 、眼镜框、小刀柄）、仪表的标牌、汽车风挡等。CN 还可用于制造火药、可燃药筒原料、药柱包覆层原料。

2.2 醋酸纤维素

醋酸纤维素（Cellulose Acetate，CA）的分子结构式为：

$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x(OH)_{3-x}]_n$$

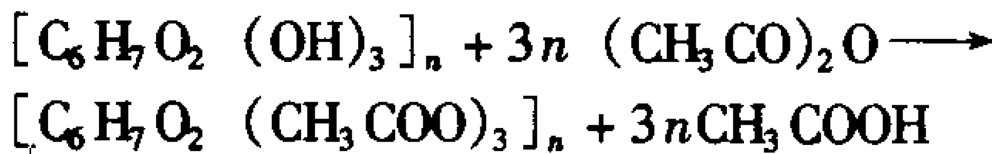
式中 x 为聚合度。$x=1.8$（醋酸含量 46%）为一醋酸纤维素（CA_1）；$x=2.4$（醋酸含量 54.8%）为二醋酸纤维素（CA_2）；$x=3.0$（醋酸含量 62.5%）为三醋酸纤维素（CA_3）。

德国拜耳公司于 1905 年首先投产，目前主要生产者还有美国的赛拉尼斯公司，日本的赛璐珞公司等。国内保定第一胶片厂、上海醋酸纤维素厂等也生产。

表 2.6-9 美国 CN 塑料（片材）标准（ASTM D701）

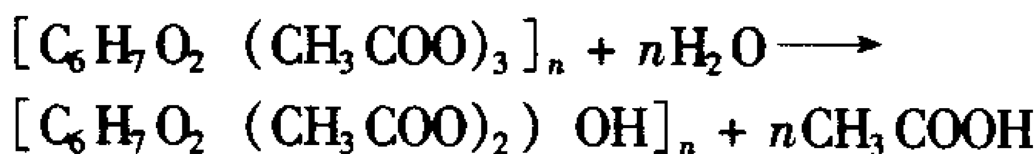
项目	通用透明型				改进韧性透明型			
	0.076 ~ 0.737 mm 厚	0.762 ~ 1.498 mm 厚	1.524 ~ 3.175 mm 厚	> 3.175 mm 厚	0.076 ~ 0.737 mm 厚	0.762 ~ 1.498 mm 厚	1.524 ~ 3.175 mm 厚	> 3.175 mm 厚
密度/g·cm^{-3}	1.35 ~ 1.40	1.35 ~ 1.40	1.35 ~ 1.40	1.35 ~ 1.40	1.35 ~ 1.40	1.35 ~ 1.40	1.35 ~ 1.40	1.35 ~ 1.40
拉伸强度/MPa	55.2	48.2	41.4	34.4	41.4	34.4	27.6	20.7
断裂伸长率/%	25	25	25	25	35	35	35	35
悬臂梁冲击强度/J·m^{-1} (23℃)	—	—	160.1	160.1	—	—	213.5	213.5
(−40℃)	—	—	40.0	40.0	—	—	53.4	53.4
洛氏硬度 R	—	—	90 ~ 120	90 ~ 120	—	—	—	—
雾度（无色）/%	< 2.0	< 3.0	< 4.0	< 8.0	< 2.0	< 3.0	< 4.0	< 8.0
吸水率(含可溶物损失量)/%	3.5	3.0	2.5	2.0	4.0	3.5	3.0	2.5
可溶物损失量/%	2.0	1.5	1.0	0.5	2.5	2.0	1.5	1.0
热变形温度(1.82 MPa)/℃	—	—	> 60	> 60	—	—	> 43	> 43

1）制备　将干燥后的精制棉短绒，先用醋酸活化；再在硫酸催化剂存在下，用醋酸和醋酐混合液进行酯化反应，使纤维素乙酰化；然后加稀醋酸水解得到所需的取代度，中和催化剂，使产物沉淀析出，经脱酸洗涤、精煮、干燥，即得醋酸纤维素。



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(CH_3COO)_3]_n + 3nCH_3COOH$$

目前，水解工业化的技术路线有三条：①无水乙酸均相法，利用无水乙酸为溶剂；②二氯甲烷均相法，利用二氯甲烷作溶剂；③非均相法，利用苯作阻溶剂。水解反应式如下：



$$[C_6H_7O_2(CH_3COO)_3]_n + nH_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(CH_3COO)_2)OH]_n + nCH_3COOH$$

作模塑料时，在 CA_2 中加入增塑剂、颜料、染料、防老剂等助剂，经混合、塑化、粉碎、干燥、挤出造粒，即得 CA_2 模塑料。

2）性能　随着酯化度降低，在极性溶剂中的溶解度增加，在非极性溶剂中的溶解度降低。酯化度还影响 CA 与增塑剂的相容性。酯化度为 2.8 的 CA_3，因含—OH 少，对水不敏感，在丙酮中仅溶胀而不溶解。酯化度为 2.3 ~ 2.5 的 CA_2，在丙酮中可溶。一醋酸纤维素则溶于丙酮和水的混合物中。CA_2 最宜制成塑料使用。CA 外观为白色颗粒状或粉末状或棉絮状固体，无味，无臭，无毒，不易燃烧。CA_3 的熔点是 300℃，熔化时伴随分解。溶液具有流涎成膜性，可纺性。薄膜具有较好的拉伸强度和耐折迭性，同时具有自熄性。相对密度为 1.33 左右，吸水性 7.8%（25℃，RH95%）。

二醋酸纤维素（CA_2）相对密度 1.26 ~ 1.34，熔点 260℃ 以上，熔化时伴有分解。CA_2 的溶液亦具有流涎成膜性和可纺性。吸水性为 10%（25℃，RH95%）。二醋酸纤维素塑料为透明或不透明的热塑性颗粒状，有多种颜色，不易燃烧，有较好的强韧性，流动性能良好，加工容易，收缩率小（0.2% ~ 0.7%），有良好的电性能。

三醋酸纤维素（CA_3）与 CA_2 的共同特性是有优良的耐候性，耐冲击性，耐油、耐汽油性良好，吸湿性大，难以带静电，手感良好；有透明性，光亮度好，色泽鲜艳，具有机械加工、染色、粘接、涂装等良好的二次加工性。

一醋酸纤维素相对密度 1.26 ~ 1.34；溶于极性溶剂中；熔点 260℃ 以上，熔化时伴随分解，吸水性约 12%（25℃，RH95%）。不宜作塑料使用。

一些醋酸纤维素的性能见表 2.6-10 ~ 表 2.6-12。

3）加工　本品有吸水性，在成形加工前，需于 80 ~ 90℃下烘 2 ~ 4 h；在 60℃下保温使用。模塑加工的方法仅适用于 CA_2 模塑料：模压成形温度 171 ~ 188℃，压力 17 ~ 34 MPa；注射成形，料筒温度 170 ~ 220℃，注射压力 60 ~ 200 MPa，模温 40 ~ 70℃；挤出成形，螺杆长径比 $L/D = 15 \sim 20$，压缩比 $\varepsilon = 1.8 \sim 2.4$，挤出温度比注射温度低 10 ~ 20℃，片状挤出物（0.1 ~ 3 mm）可在 160 ~ 180℃真空成形。

表 2.6-10 上海醋酸纤维素厂 CA 的技术条件

性能	沪 Q/QB097—82（上海醋酸纤维厂企标）一醋酸纤维素	沪 Q/QBD98—82（上海醋酸纤维厂企标）二醋酸纤维素	沪 Q/QBD66—80（上海醋酸纤维厂企标）三醋酸纤维
结合乙酸值/%	45 ~ 48	53 ~ 56	60 ~ 61
黏度/Pa·s	0.3 ~ 0.7	0.3 ~ 0.5	—
	—	—	25 ~ 50
透光率（1 cm 厚）/%	≥8	≥10	≥30
炭化点/℃	≥230	≥240	—
含湿量/%	≤5	≤5	≤2.2
游离酸含量（质量分数）/%	—	≤0.01	≤0.01
过滤系数	—	—	≤3.8 × 10^{-2}
溶解情况（14%溶液）	—	—	无明显冻状不溶物

表 2.6-11　上海醋酸纤维素厂 CA_2 塑料性能

性　　能	数　　值
外观	色泽鲜艳，颗粒均匀
密度/g·cm^{-3}	1.29～1.34
冲击韧度/kJ·m^{-2}	≥45
布氏硬度/MPa	≥60
弯曲强度/MPa	≥70
体积电阻串（RH50%，23℃）/Ω·cm	10^{10}～10^{14}
介电强度（3.2 mm 厚）/kV·mm^{-1}	9.8～14.4
相对介电常数	
60 Hz	3.5～7.5
1 kHz	3.5～7.0
1 MHz	3.2～7.0
介质损耗因数	
60 Hz	（1～6）×10^{-2}
1 kHz	（1～6）×10^{-2}
1 MHz	（1～10）×10^{-2}

除模塑成形加工外，在制造薄膜、片材、涂料、纤维时，需加 CA 制成 10%～25%的溶液，经过滤即可涂布、浇铸、纺丝。除制造纤维外，一般需加一定量的增塑剂。此外，CA 制品还可焊接、喷镀、印刷、热烫印等，也可进行车、刨、铣、锯、钻等机械加工。

4）用途　CA 主要用途是制造薄膜（感光胶片、包装膜）。用来制造 CA 薄膜的是 CA_3 或醋酸含量（质量分数）为 56%～58%品级的 CA_2。CA_3 用作电影、摄影、X 射线片等胶片片基材料，也可纺丝作人造纤维。可用作反渗透技术中的半透膜、绝缘薄膜（110℃长期使用）、银锌电池中的隔膜、薄膜、放射性剂量仪中的膜材、过滤材料（如微孔过滤膜）、电绝缘材料、高压电机的扁电线绝缘（A 级）、录音带、透明容器。此外，可作抗湿火柴组分，焰火药剂组分。CA_2 中醋酸含量（质量）为 53.5%～55%的品级，宜制醋酸纤维（人造丝），用于香烟过滤嘴和织物。CA_2 中乙酸含量（质量）51.5%～53.5%的品级，适于作油漆及涂料。此外，CA_2 可作电泳分析薄膜、海水淡化膜、细菌滤膜、反渗透膜、超过滤膜、微孔过滤膜、录音胶带、玻璃纤维胶黏剂或戏剧民族服饰、头饰、膜剂、药物基质、薄膜电介质电容器等。流涎薄膜可用作新鲜食品包装材料。CA_2 塑料可用于制造日用品、文具、各种工具柄体，如制圆珠笔、铁笔、绘图墨笔等的笔杆、鞋带头鞋拔子、眼镜架、广告板、理发工具等；油泵、油嘴或刀量具等小型精密机械零部件的包装材料及油类容器等；计算机、打字机字母数字键钮、杆、电话交换机插塞套管等；电器机械、水暖零件、纺织器材零件、火车车辆扶手、球棒柄、自行车把手和装饰件；电视机和收音机壳体、各种保温绝缘材料及板、管、棒、型材和包装薄膜。还可制造汽车、军用车辆的方向盘，也可制自熄塑料。CA_1 主要用于制药物肠溶衣原料苯二甲酸醋酸纤维素，亦可用于印刷工业制版及电影胶片片基的铜带流涎机上的表面皂化镜光层等。

表 2.6-12　美国伊斯曼公司各种牌号 CA 产品性能

性能	测试方法（ASTM）	Tenite 007	Tenite 036	Tenite 042	Tenite 043	Tenite 054	Tenite 103
		符合 FDA 规定	GD 抗湿性	易流动	高冲击	高强度	表面硬
密度/g·cm^{-3}	D1505	1.26～1.29	1.26～1.29	1.26～1.29	1.26～1.29	1.26～1.29	1.26～1.29
介电强度（短时间）/V·mm^{-1}	D149	290～600	290～600	290～600	290～600	290～600	290～600
热变形温度（0.46 MPa）/℃	D648	56～94	51～91	58～98	54～95	53～91	52～91
悬臂梁冲击强度（缺口 3.175 mm）/J·m^{-1}	D256	106.7～320	117～352	53～213	74.7～299	123～416	107～352
弯曲弹性模量/GPa	D790	1.27～2.55	1.31～2.48	1.52～2.79	0.93～2.34	0.93～2.34	0.83～2.41
洛氏硬度 R	D785	41～112	23～110	74～115	56～115	7～107	30～108
屈服拉伸强度/MPa	D638	17.2～46.9	17.2～43.4	22.8～50.3	16.6～46.9	15.2～43.3	17.2～45.5
最高熔融温度/℃	—	168～252	168～252	168～252	168～252	168～252	168～252
模塑收缩率/%	D955	0.5～0.8	0.5～0.8	0.5～0.8	0.5～0.8	0.5～0.8	0.5～0.8
流动温度/℃	D569	130～175	135～175	125～174	125～174	130～175	135～175
流动等级	D569	S～H_4	MS～H_4	S_2～H_4	S_2～H_4	S～H_4	MS～H_4

2.3　醋酸丙酸纤维素

醋酸丙酸纤维素（Cellulose Acetate Propionate，CAP）的分子结构式为：



$[C_6H_7O_2(OCOC_2H_5)_x(OCOCH_3)_y(OH)_{3-x-y}]_n$

1）制备　将纤维素用丙酸活化后，再用丙酸、丙酸酐和醋酸、醋酸酐混合酸液在硫酸存在下酯化，然后再经水解、沉析、洗涤、干燥等工序，即得某一取代度的醋酸丙酸纤维素；加入增塑剂和其他助剂捏合塑化即得模塑材料。

2）性能　醋酸丙酸纤维素中，含有羟基、乙酰基、丙酰基，其性能与三种基团的含量有关：随着乙酰基含量的增加，材料的熔点、拉伸强度均升高，而与增塑剂的相容性及薄膜的柔性都在一定范围内降低；羟基含量的增加，使其在极性溶液中的溶解度增加；而丙酰基含量的增加，则使CAP密度降低，溶解范围扩大。一般模压级和挤出级的CAP，乙酰基含量（质量）2.5%～9%，丙酰基含量（质量）39%～47%。CAP性坚韧，耐振，耐候，尺寸稳定性好，模塑性好，可制成透明或各种颜色的制品，还具有良好的耐应力开裂性，耐动态疲劳性。它与增塑剂的混溶性优于醋酸纤维素而次于醋酸丁酸纤维素。CAP耐脂和油。但不耐无机酸、碱、醇、酮、烃和氯代烃。

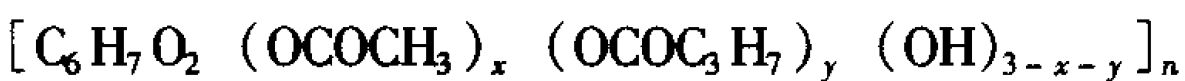
3）加工　CAP一般以透明、半透明或不透明的粒料供以加工，通常用5%～20%的增塑剂增塑，也可用玻璃纤维增强。成形方法可采用注射、挤出、模压法等。注射时，料筒温度为190～225℃，注射压力80 MPa，模温40～70℃；挤出成形时，口模处压力为5 MPa；模压成形时，压力为0.7～35 MPa，温度为160～230℃。

4）用途　主要用作汽车零件、收音机和电视机部件、钢笔杆、眼镜框、以及工具柄、网、管、板、玩具、方向盘、自来水笔芯等。

国外生产厂及牌号有：美国塞拉尼斯塑料公司，Forticel；美国伊斯曼化学公司，Tenite Propionate；美国里德塑料公司，Reed。

2.4　醋酸丁酸纤维素

醋酸丁酸纤维素（Cellulose Acetate Butyrate，CAB）的分子结构式为：



$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x(OCOC_3H_7)_y(OH)_{3-x-y}]_n$

1）制备　将纤维素用醋酸或丁酸处理后，与丁酸、丁酸酐、醋酸、醋酸酐混合液在催化剂硫酸或过氯酸－磺酰醋酸的存在下，进行混合酯化，再经水解、沉析、洗涤、干燥即得CAB产品。一般乙酰基含量为6%～33%（质量），丁酰基含量为17%～48%；作为塑料用的CAB，其乙酰基含量为12～15%，丁酰基含量为26%～39%。

2）性能　CAB中含有羟基、乙酰基、丁酰基三种基团，三种基团对CAB性能的影响，与CAP类似。依分子中丁酰基和乙酰基含量的不同，CAB可制成模塑材料、片材、薄膜和涂料。能溶解于多种有机溶剂，CAB可按使用要求加入增塑剂、稳定剂、染料等调成塑料。CAB塑料是纤维素塑料中最强韧的品种之一，且有防湿性、柔韧性、绝缘性、耐紫外光、耐寒、耐候性和高透光度等，制品表面光泽好，加工性优良。CAB塑料制品比CA塑料有更高的抗冲强度，更好的耐水性、尺寸稳定性、电绝缘性、成形性、耐候性。但CAB塑料的抗拉强度、硬度、软化温度比CA塑料低。

日本、美国的一些公司所产CAB的性能见表2.6-13。

表2.6-13　美国伊斯曼公司CAB（Tenite）塑料的性能

项目	测试方法	201	203	217	236	264	479	518	525	536	554
		通用	一般表面涂饰	符合美国FDA规定	高冲击	同217、高冲击	高冲击、耐低温	流动性优良	高冲击	快凝	抗龟裂
介电强度/（短期）/V·mm^{-1}	D149	250～400	250～400	250～400	250～400	250～400	250～400	250～400	250～400	250～400	250～400
热变形温度 0.46 MPa/℃	D648	57～108	59～108	58～108	59～108	54～108	61～108	59～108	57～108	60～108	57～108
悬臂梁冲击强度（缺口）(3.175 mm) /J·m^{-1}	D256	64～485	64～443	64～512	64～485	64～581	64～475	64～453	64～485	64～459	64～485
洛氏硬度R	D790	43～112	43～112	61～112	35～112	35～112	17～112	35～112	43～112	40～112	43～112
弯曲弹性模量/MPa	D785	793～2 068	827～2 068	620～2 068	793～2 068	533～2 068	965～2 068	827～2 068	793～2 068	827～2 068	793～2 068
屈服拉伸强度/MPa	D638	12～43	15～43	12～43	13～43	10～14	14～43	13～43	12～43	12～43	12～43
最高熔融温度（推荐）/℃		168～232	168～232	168～232	168～232	168～232	168～232	168～232	168～232	168～232	168～232
密度/g·cm^{-3}	D1505	1.16～1.22	1.18～1.22	1.15～1.22	1.16～1.22	1.15～1.22	1.15～1.22	1.15～1.22	1.16～1.22	1.17～1.22	1.16～1.22
流动温度/℃	D569	125～175	125～175	125～175	130～175	125～175	125～175	130～175	125～175	130～175	125～175
流动等级	D569	S_2～H_4	S_2～H_4	S_2～H_4	S_2～H_4	S～H_4	MS～H_4	S～H_4	S_2～H_4	S～H_4	S_2～H_4
模塑收缩率/%	D955	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6

3）加工　醋酸丁酸纤维素一般为透明或不透明的粒料，增塑剂含量按用途不同变化较大，其成形方法可以采用挤出、注射、吹塑、模压、真空成形、旋转成形等，也可用流动床喷涂。参考工艺条件为：注射成形，料筒温度170～250℃，注射压力56～200 MPa，模温40～170℃；模压成形，温度130～200℃，压力56～200 MPa。

4）用途　可制电影基片、照相基片、空中摄影基片；薄膜（食品包装膜、皮肤创伤保护膜、耐油和汽油包装薄膜、层合薄膜、金属真空喷涂薄膜等）；电话机、汽车上的手柄和扶手；水道和工厂中的输送管道和地下用电缆保护管；耐候漆、绝缘漆、电线外包覆层；各种标牌、标志、街灯灯罩 。工具盆、各种笔柄、牙刷柄、舵轮、旋钮、工具柄、照相机零部件、反光镜、透镜、护目镜、足球面罩以及防腐涂层和人造纤维等。

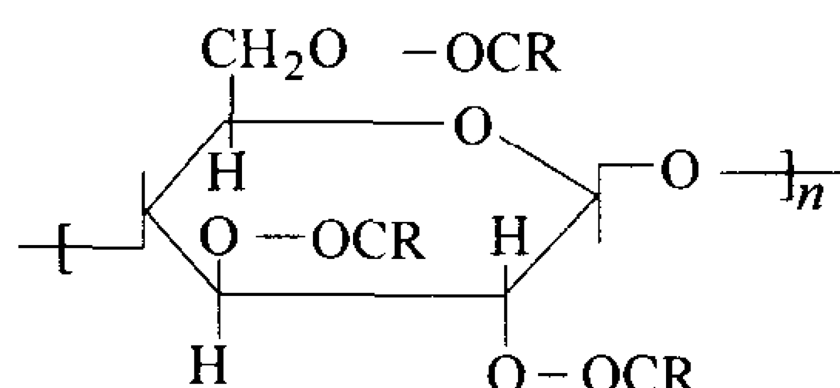
无锡化工研究所 CAB 的牌号和用途见表 2.6-14。

表 2.6-14　无锡化工研究所乙酸丁酸纤维素（CAB）的牌号和用途

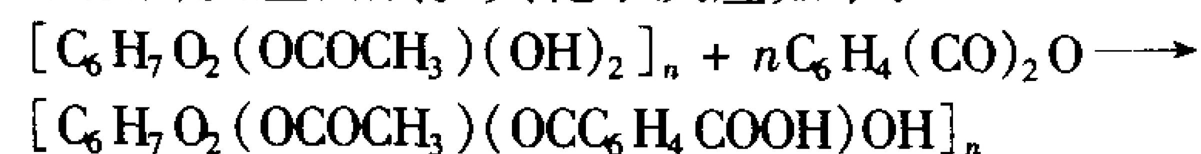
牌号	用　　途
CDS－15－1	用作心电图纸表面白色涂层，仪表标牌，钟表表面白色底层的罩光清漆：经久耐晒，不泛黄
CDS－15－1	可作为聚氨酯涂料的流平剂，用于各种高级木器清漆中。本身可用作涂层主体制成清漆，用于涤纶图纸的罩光封存，防水、防霉，保存期长
CDS－45－2	制热熔型可剥性塑料，作为轴承、油泵、油嘴等精密机械零件和工具防锈包封
CDS－55－1	用在热熔发亮涂料、粉末涂料中作为流平剂可减少针孔、改善流动性和喷涂性能，消除粉末涂料成饼和结块现象，从而提高其储存和使用稳定性。在其他涂料中，如非水分散涂料、紫外线固化涂料、高固体含量涂料、木材清漆、纸张清漆、油墨、可剥涂料，在塑料和皮革清漆中，能得到同样效果

2.5　醋酸－邻苯二甲酸纤维素

醋酸－邻苯二甲酸纤维素（Cellulose Acetate Phthalate，CAP）的分子结构式为：



1）制备　将一醋酸纤维素在砒啶中与苯二甲酸酐反应生成醋酸苯二甲酸纤维素。此法有毒且成本高。另一方法是以醋酸为溶剂，以醋酸钠为催化剂，将一醋酸纤维素与苯二甲酸酐反应而成。其化学反应如下：



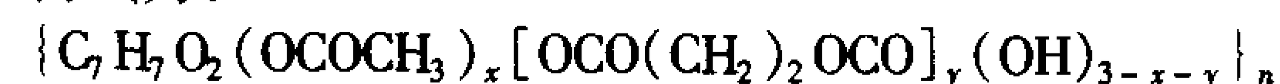
$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)(OH)_2]_n + nC_6H_4(CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)(OCC_6H_4COOH)OH]_n$$

2）性能　本品能与不饱和聚酯在紫外光照射下生成网状结构，能溶于微碱性溶液和中性溶液，而不溶于酸性溶液。

3）用途　本品的主要用途（占整个用途的 90% 以上）是作肠溶性片剂的包衣材料。另外，还可用作感光树脂的添加剂，用在印刷制版等方面。

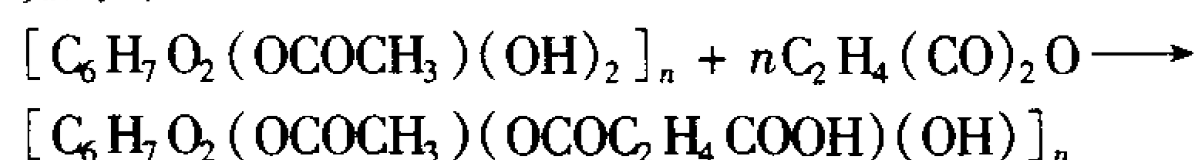
2.6　醋酸琥珀酸纤维素

醋酸琥珀酸纤维素（cellulose acetate succinate）的分子结构式为：



$$\{C_7H_7O_2(OCOCH_3)_x[OCO(CH_2)_2OCO]_y(OH)_{3-x-y}\}_n$$

1）制备　将纤维素先制成碱纤维素，再以醋酸中和；与琥珀酸酐和醋酸共热而反应，即得本品。另一制法是将一醋纤维素与琥珀酸酐在催化剂存在下反应。其化学反应式如下：



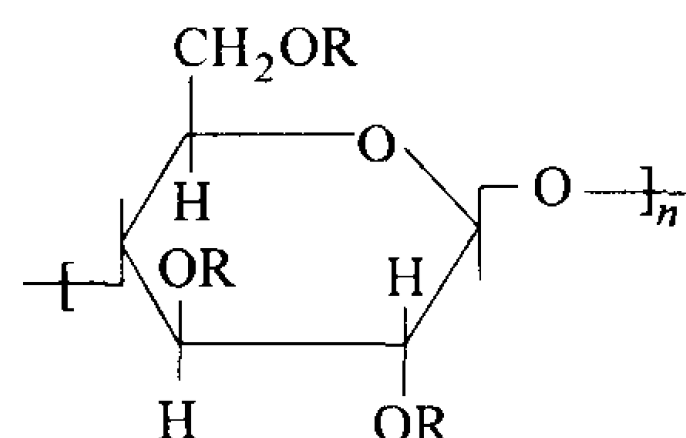
$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)(OH)_2]_n + nC_2H_4(CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)(OCOC_2H_4COOH)(OH)]_n$$

2）性能　本品在光照下即与不饱和聚酯树脂生成网状结构，能溶于碱性溶液中。

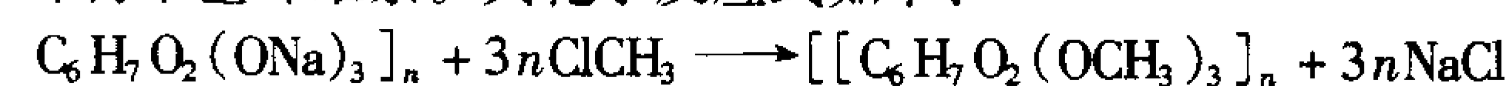
3）用途　本品可作光敏塑料，如印刷工业上的光聚板等。

2.7　甲基纤维素

甲基纤维素（Methyl Cellulose，MC）的分子结构为：



1）制备　先将纤维素与碱和水（溶剂化剂）反应制成碱纤维素，再由碱纤维素与醚化剂氯甲烷或硫酸二甲酯反应即得甲基纤维素。其化学反应式如下：



$$C_6H_7O_2(ONa)_3]_n + 3nClCH_3 \longrightarrow [[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n + 3nNaCl$$

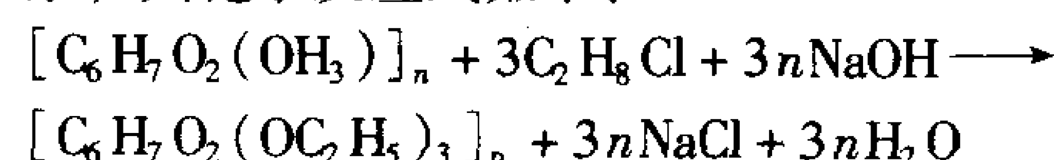
甲基纤维素一般为白色细粉，可溶于醇、烃类及水等；其溶解度随甲氧基取代度的数量和均匀程度而变化。其水溶液对酸和碱较为稳定，可耐一定量的弱酸；碱类能使其溶液黏度提高。它与各种水溶性物质（如肥皂、多元醇等）及大多数润湿剂、淀粉、糊精、天然树脂等有良好的混合性。

2）用途　甲基纤维素用于涂料方面，作成膜剂、乳化剂、增稠剂、稳定剂；作为胶黏剂，在建材、陶瓷方面，能提高制品黏度和降低收缩率；作为表面处理剂用于纺织、印染方面；作为悬浮剂和分散剂而用于合成树脂和塑料工业；此外，还可作农业肥料的粘接剂和食品赋型的添加剂等。

2.8　乙基纤维素

乙基纤维素(Ethyl Cellulose,EC)的分子结构式为：$[C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3]_n$

1）制备　将精制纤维素用 NaOH 处理，制成碱纤维素；过滤除去多余的碱液后，再用氯乙烷等乙基化剂进行乙基化反应；经过滤、沉析、洗涤、稳定、干燥，即得乙基纤维素；其化学反应式如下：



$$[C_6H_7O_2(OH_3)]_n + 3C_2H_8Cl + 3nNaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3]_n + 3nNaCl + 3nH_2O$$

2）性能　乙基纤维素（EC）是纤维素的醚类衍生物，与纤维素酯类衍生物相比，有更高的化学稳定性和耐热性，较好的可塑性，但机械强度较低，成本也较高。乙基纤维素是不同醚化度的高聚物的混合物，醚化度对其性能的影响是：随着醚化度的提高，在有机溶剂中的溶解度增大，在碱液中的溶解度降低，吸水性降低；当醚化度为 2～2.4 时，软化点出现极小值。

用作塑料的 EC，其乙氧基含量（质量）约为 46%～48%，为白色或浅琥珀色的纤维或粒、粉。它质轻且强韧性好，是热塑性塑料中最强韧的品种之一，也是纤维素衍生物中密度最小者。它还具有优良的耐寒性（－40℃仍保持足够的弹性）、电绝缘性和机械强度；吸湿性低，尺寸稳定性好，透明度高，不易燃烧，具有高度的化学稳定性、耐碱性。能与多种有机溶剂和增塑剂相混，但不能与其他纤维素相混。

与 CA 相比，EC 的化学稳定和耐热性高，耐碱、柔软（在很宽的温度范围内仍保持柔性）、熔点较低。EC 最常用

的溶剂是质量比为4:1的甲苯-乙醇混合液。EC塑料的性能见表2.6-15。

表2.6-15 EC塑料的性能

项目	数值
醚化度	2.2~2.5
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.14
折射率	1.47
吸水率/%	3~6
吸湿性（80%RH）/%	2.2~2.5
薄膜性能（0.076 2 mm厚）	
拉伸强度/MPa	46.9
断裂伸长率/%	7~30
柔软性（MIT）折叠/次	160~2 000
表面洛氏硬度	52~61
完全透过的光波/nm	310~400
透过率大于50%的光波/nm	280~310
水蒸气透过速率/$g\cdot(m^2\cdot 24\ h)^{-1}$	
（厚0.076 2 mm膜）	890
软化温度/℃	116~130
熔融温度/℃	165~185
比热容/$kJ\cdot(kg\cdot K)^{-1}$	1.34~1.93
苯中溶解度/%	98.5~100
相对介电常数（1 kHz）	3.0~4.1
功率因数（1 kHz）	$(2\sim20)\times10^{-3}$

3）加工 先由EC衍生物与增塑剂、稳定剂、染料等助剂经混炼、辊压、粉碎制成模塑料；进而供挤出、注射等加工使用。其参考工艺条件见表2.6-16。

表2.6-16 EC塑料加工参考工艺条件

流动等级	注射		挤出	
	料筒温度/℃	模温/℃	机筒温度/℃	口模温度/℃
H_2~H	243~232	49~71	227~199	216~188
MH~M	232~221	49~71	199~182	188~171
MS~S	221~204	49~71	188~177	171~166

4）用途 乙基纤维素广泛应用于耐寒塑料、耐寒涂料、薄片、薄膜、模制品、热熔涂层（如涂覆齿轮、轴承等）、电容器涂层、清漆、可剥性涂料等。还可制造足球面罩、无线电壳体、玩具、工具柄、箱、汽车扶手、冷藏库和灭火器。

2.9 氰乙基纤维素

氰乙基纤维素（cyanoethyl cullulose，CEC）的分子结构式为：$[C_6H_7O_2(OCH_2CH_2CN)_x(OH)_{3-x}]_n$

1）制备 以丙烯腈为醚化剂、氢氧化钠为催化剂，将精制的纤维素进行腈乙基化反应；然后经沉析、过滤、洗涤、蒸煮、脱灰、干燥等工序即得产品。其反应式如下：



$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nCH_2=CHCN \longrightarrow [C_6H_7O_2(OC_2H_4CN)_3]_n$

2）性能 氰乙基纤维素是纤维素中的羟基被氰乙基醚化制得的产物。醚化度不同，其性能也有较大差异。醚化度为0.2~0.3时，是碱溶性的，有良好的耐热降解性；醚化度为0.7~1.0时，是水溶性的，比纯纤维素有更好的耐微生物、热和酸的降解性，有更好的着色性和耐磨性；醚化度为2.6~2.8（高醚化度）时，是通常最受重视的产品。它为白色纤维状固体，含氮量一般为13.5%~12.8%，不溶于水、碱，只溶于有机溶剂（丙酮、乙腈、丙烯腈、二甲基甲酰胺、吡啶等）。它具有独特的电绝缘性能，是一种新型的高介电性能的绝缘材料，在高频、高温下具有较好的相对介电常数和低介电损耗，可在125℃长期使用而不改变其性能。高醚化度CEC的性能见表2.6-17。

表2.6-17 高醚化度CEC的性能

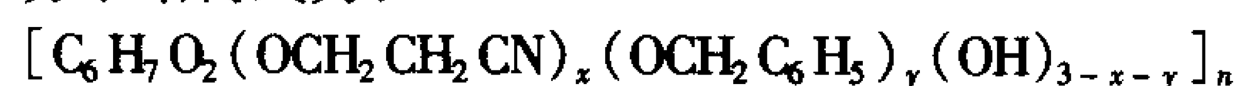
性能	数值
醚化度	2.6~2.8
相对介电常数	12~15
介质损耗因数	1.5×10^{-2}
连续使用温度/℃	125
拉伸强度/MPa	28~35
介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	63~119.5
表面电阻率/Ω	$(3\sim6)\times10^{12}$

3）加工 氰乙基纤维素溶于有机溶剂中作涂料或流涎成薄膜，也可挤出成形制塑料管。

4）用途 目前主要用于高相对介电常数、低损耗电气材料作为高介电漆膜和高介电薄膜电容器的主要介质、变压器的绝缘纸等，还可代替磷光体作为发光灯的发光材料。在军用塑料软管中作介质和侦察雷达中作高介电塑料套管。

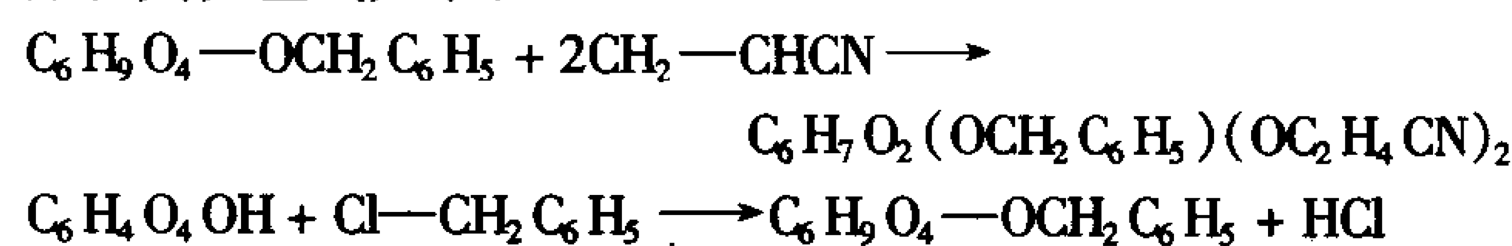
2.10 苄基氰乙基纤维素

苄基氰乙基纤维素（benzyl cyanoetyl cellulose，BCEC）的分子结构式为：



$[C_6H_7O_2(OCH_2CH_2CN)_x(OCH_2C_6H_5)_y(OH)_{3-x-y}]_n$

1）制备 先将氯化苄在碱液中与纤维素反应，生成低醚化度的苄基纤维素；然后再以碱为催化剂、丙烯腈为醚化剂继续进行醚化反应，经沉析、精制、干燥等过程即得产品。其反应式如下：



$C_6H_9O_4—OCH_2C_6H_5 + 2CH_2—CHCN \longrightarrow C_6H_7O_2(OCH_2C_6H_5)(OC_2H_4CN)_2$

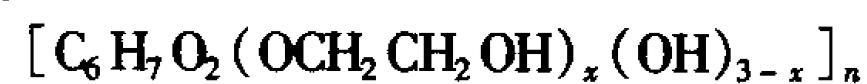
$C_6H_4O_4OH + Cl—CH_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_9O_4—OCH_2C_6H_5 + HCl$

2）性能 苄基氰乙基纤维素具有优良的介电性能，当醚化度（$—CH_2CH_2CN$）为0.98，键$CH_2C_6H_5$为2时，相对介电常数为3.9，介质损耗因数为5.08×10^{-3}，体积电阻率为2.01×10^{16} Ω·cm。

3）用途 在电缆中作高频绝缘材料薄膜。

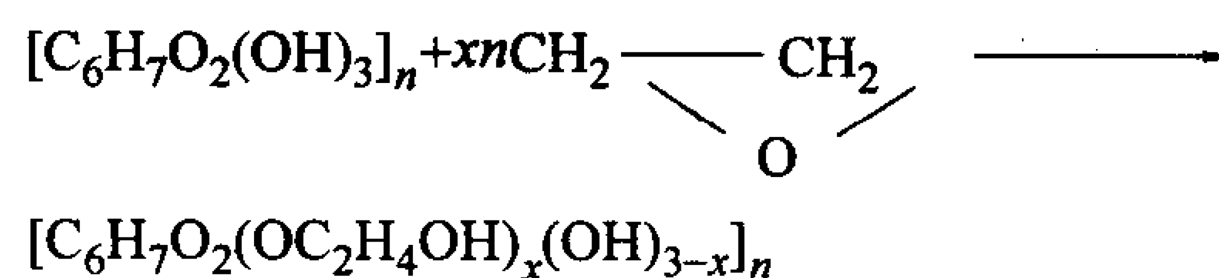
2.11 羟乙基纤维素

羟乙基纤维素（hydroxyethyl cellulose，HEC）的分子结构式为：

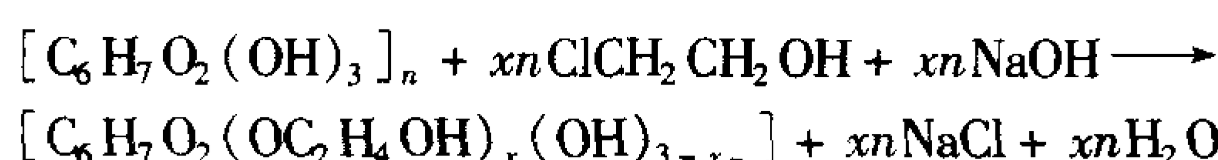


$[C_6H_7O_2(OCH_2CH_2OH)_x(OH)_{3-x}]_n$

1）制备 以环氧乙烷为醚化剂，以氢氧化钠为催化剂与纤维素经化学反应而得羟乙基纤维素。其化学反应式如下：



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + xnCH_2—CH_2(—O—) \longrightarrow [C_6H_7O_2(OC_2H_4OH)_x(OH)_{3-x}]_n$$



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + xnClCH_2CH_2OH + xnNaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OC_2H_4OH)_x(OH)_{3-x}]_n + xnNaCl + xnH_2O$$

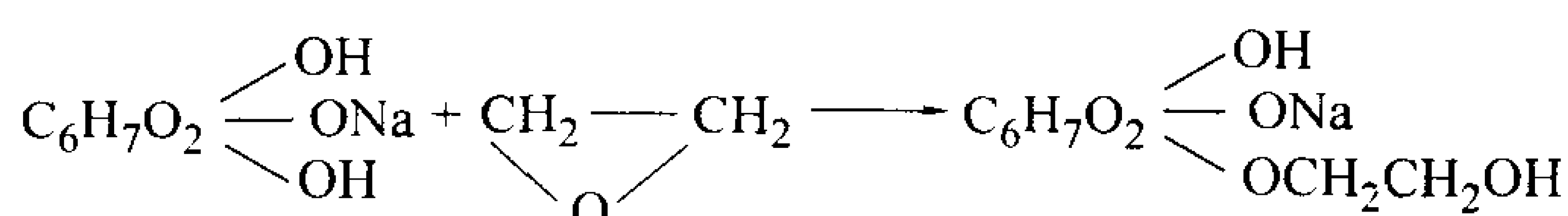
2）性能　羟乙基纤维素的性能，随取代度的不同而变化。它是无嗅无味的白色粉末，相对密度为0.55～0.75。由于其分子内含有亲水的羟乙基，故易溶于水。在取代度为0.05～0.5时，溶于碱水溶液；当取代度为0.2～0.9时，为碱溶液；当取代度为1.0以上时，为水溶液，可制得透明薄膜。它是一种非离子型水溶性胶体，具有增稠、悬浮、黏合、乳化、分散、保水、成膜稳定及保护胶体等作用。

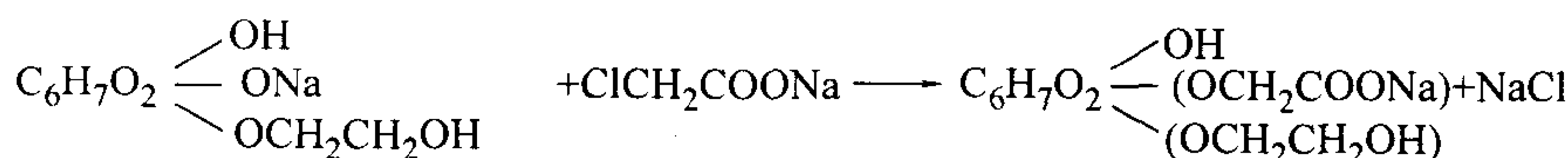
3）用途　羟乙基纤维素在造纸、涂料、纤维、染色、医药、化学物品等方面，主要用作活性剂、胶体保护剂、乳胶的分散剂、增稠剂等；还可用于石油工业及选矿中。它与甲基纤维素并用于喷涂涂料方面。

2.12　羧甲基羟乙基纤维素

羧甲基羟乙基纤维素（钠盐型）（sodium carboxymethyl hydroxyethhyl cellulose，CMHEC）的分子结构式为：$[C_6H_7O_2(OCH_2COONa)_x(OCH_2CH_2OH)_y(OH)_{3-x-y}]_n$

1）制备　醚化剂环氧乙烷与碱纤维素作用，再用一氯醋酸或一氯醋酸钠进行醚化而成。其反应式如下：



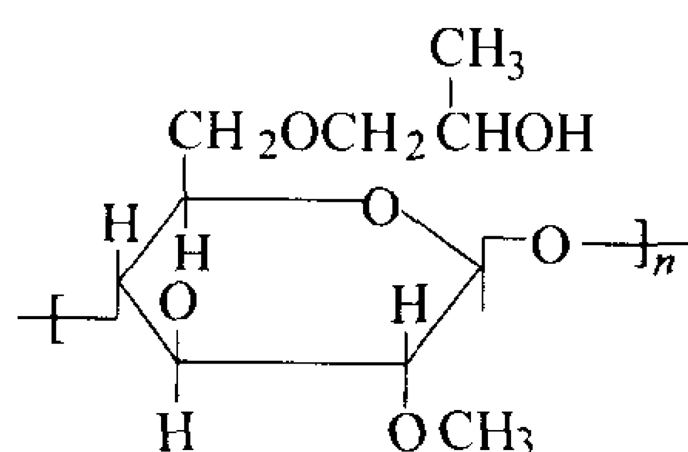


2）性能　在羧甲基羟乙基纤维素结构中因含有两种醚化剂所赋于的官能团，且取代度也不同，所以兼有羟甲基纤维素和羟乙基纤维素的性能，兼有离子型和非离子型的性质，能溶于碱及水溶液中，可制成透明薄膜。

3）用途　主要用于纺织工业和日化、医药等工业方面作为糊化剂以代替淀粉及动物胶以及石油固井的水泥缓凝剂等。

2.13　羟丙基甲基纤维素

羟丙基甲基纤维素（hydroxypropyl metyl cellulose，HPMC）的分子结构式为：



1）制备

① 间歇式　将纤维素碱化处理后，再经压榨、粉碎、熟成等工序，而后在高压釜中与醚化剂进行反应而成。

② 连续式　纤维素在碱化处理过程中不需进行压榨、粉碎、熟成，而是在一套连续设备中进行，并于高压管道反应器中进行醚化反应，连续进料，连续出料。

2）性能　羟丙基甲基纤维素属于非离子型纤维素混合醚，它与离子型纤维素混合醚不同的是不与重金属反应。它是一种白色纤维状或粉末状物质，其性能取决于分子中甲氧基含量与羟丙基含量的比例、黏度等。HPMC是一种经环氧丙烷（甲基氧丙烷）改性的甲基纤维素，所以它具有与甲基纤维素相类似的冷水溶解而热水不溶解的特性。它在有机溶剂（如甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、三氯乙烷等）中的溶解性优于水溶性。

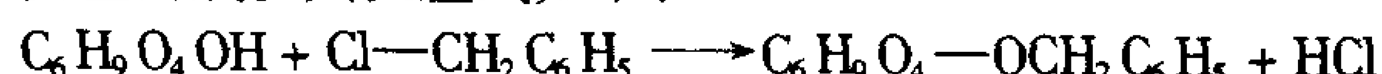
HPMC对甲醇、醋酸、琥珀酸、磷酸等弱酸较稳定。在室温下，其溶液除有酯降解可能外，黏度无任何降解情况。HPMC溶液可与水溶性高聚物（如聚乙二醇、聚醋酸乙烯、聚硅酮、羟乙基纤维素、甲基纤维素等）相混用，成为均匀透明黏度更高的溶液。HPMC能与甲醛、乙二醛、琥珀醛（丁二醛）、肥醛（己二醛）等醛类进行表面交联，成为水中不溶物。

3）用途　HPMC在聚合反应方面、药物和食品方面、涂料方面、建材方面等作为分散剂、悬浮剂、增稠剂、乳化剂、稳定剂、胶黏剂、缓解剂等以及防湿、防霉、防油脂渗透、保持水分等作用。

2.14　苯基纤维素

苯基纤维素（phenyl cellulose）的分子结构式为：$[C_6H_7O_2(OCH_2C_6H_5)_x(OH)_{3-x}]_n$

1）制备　以氯化苄为醚化剂，氢氧化钠为催化剂在均相中反应而成。其反应式如下：



$$C_6H_9O_4OH + Cl{-}CH_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_9O_4{-}OCH_2C_6H_5 + HCl$$

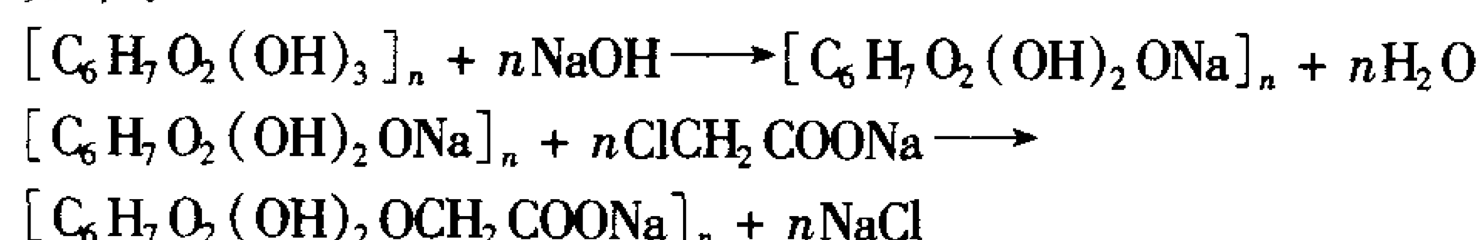
2）性能　本品为白色固体，相对密度为1.2，软化点为90～155℃，具有高电绝缘性能。

3）用途　苯基纤维素制成薄膜和清漆可用在电气绝缘材料方面，还可代替铅用作电线包皮以及用于涂料工业中。

2.15　羧甲基纤维素

羧甲基纤维素（一般为钠盐型）（sodium carboxymethyl cellulose，CMC）于1940年德国Kalle公司最早投产。国内上海赛璐珞厂于1959年投产。

1）制备　将脱脂棉、氢氧化钠乙醇混合液、氯乙酸乙醇溶液一起加入捏合机中进行碱化和醚化反应；再用盐酸中和、乙醇洗涤、烘干、粉碎后即得羧甲基纤维素。其反应式如下：



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nNaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + nH_2O$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + nClCH_2COONa \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa]_n + nNaCl$$

2）性能　羧甲基纤维素钠为无味、无嗅、不霉、无毒的白色絮状粉末。当取代度大于0.5时，易溶于水，形成透明胶状，溶液为中性或微碱性，对热、光均较稳定，可长期保存。当取代度为0.25～0.5时，不溶于水，但能溶于氢氧化钠水溶液中。CMC的性能及规格见表2.6-18及表2.6-19。

3）用途　可用于石油工业掘井泥浆处理剂，合成洗涤剂，有机助洗剂，纺织印染上浆剂；日用化学工业上，用作水溶性胶状增黏剂，如牙膏胶体；医药工业用作增黏及乳化剂、软膏基料；食品工业用作增黏保型；陶瓷工业做成形胶黏剂，工业糊料等。

表 2.6-18 羧甲基纤维素钠的性能

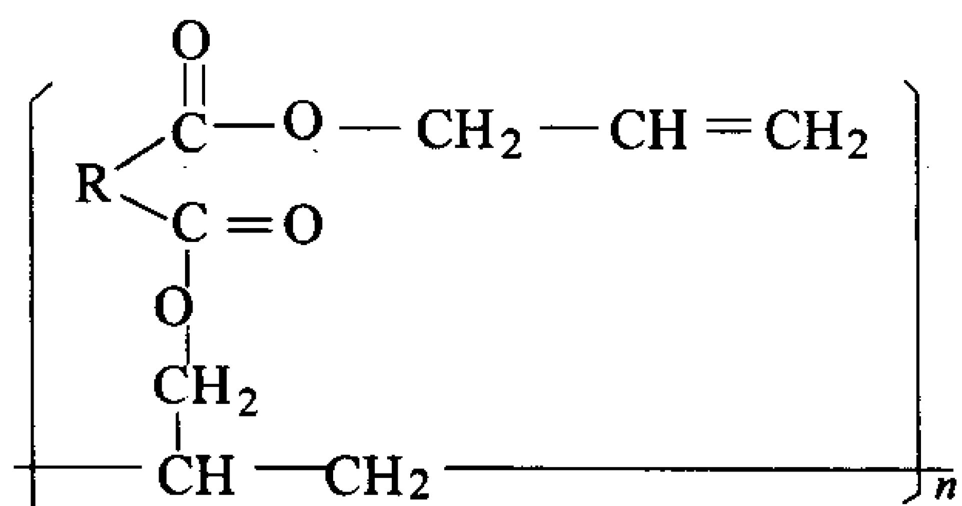
性能	数值
薄膜密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.59
2%水溶液之相对密度	1.006 8
薄膜折射率 n^{20}	1.515
平均湿度（50%RH，25℃）/%	18
棕黄温度/℃	226～228
碳化温度/℃	252～253

表 2.6-19 CMC 企业标准

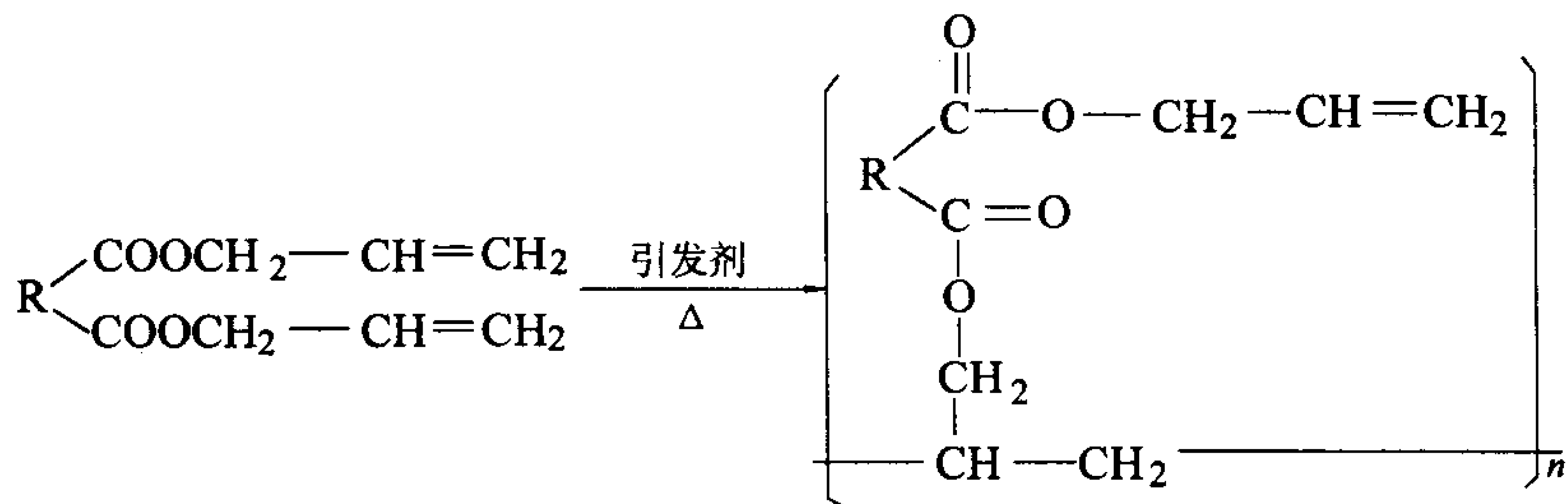
型号	2%水溶液黏度/$10^{-3}Pa\cdot s$	代替度 ≥	pH 值	水分/% ≤	氯化物含量/% ≤
IM_4	300～600	0.45	6～8.5	10	—
IM_6	300～600	0.65	6.5～8.5	10	7
IM_8	300～600	0.80	6.5～8.0	10	5
IH_4	800～1 200	0.45	6.0～8.5	10	—
IH_6	800～1 200	0.65	6.5～8.5	10	7
IH8	800～1 200	0.80	6.5～8.0	10	5
IH 特高	≥1 200	0.80	6.5～8.0	10	5
IH_9	≥1 200	0.85	6.5～8.0	10	3
QM_5	200～600	0.50	8～10	10	—
QM_7	300～600	0.60	6～8.5	10	—
超低	≤20	0.70	6～8.5	—	—

3 聚邻（间）苯二甲酸二烯丙酯

聚邻（间）苯二甲酸二烯丙酯［poly－ldially－（iso）phfhalate，PDAP（PDAIP）］的分子结构式为：



1）制备 以邻（间）苯二甲酸二烯丙酯 DAP（DAIP）为单体，在引发剂作用下，通过本体、溶液或悬浮聚合，控制相对分子质量，可得到含有部分线型预聚物的树脂溶液，经沉淀分离、干燥后，可得可溶可熔的粉状 β 预聚物。该预聚物与适量单体、填料、助剂等在引发剂作用下能交联反应成不溶、不熔的体型 β 高聚物；若在 β 型粉状预聚物中加引发剂及其他助剂，经预混成形、挤出造粒；可制得模塑料。其预聚合反应式如下：



2）性能 该塑料的最大特点是具有优良的介电性能、尺寸稳定性以及较高的热稳定性。DAP 塑料的基本性能与 DAIP 相似，但 DAIP 比 DAP 有更高的热稳定性，两者皆可在 150℃长期使用，在 200℃短期使用，且流动性和加工工艺性好。预聚物的软化温度为 85～105℃，能溶解于未聚合的单体中，并能溶解于丙酮、三氯甲烷、苯等有机溶剂中。交联后的树脂可在－66～180℃长期使用。两者的电绝缘性能优于酚醛、环氧、氨基等热固性塑料。制品尺寸稳定，即使在苛刻的条件下使用尺寸变化也很小。抗漏电性好，在各种不利条件下使用，电绝缘性能都优于酚醛塑料。吸湿、吸水性小，耐化学药品性优良。

3）加工 DAP/DAIP 由于分子结构中含有两个双键，一般经预聚合可制成 β 预聚体形式供加工：

① 模塑粉的制备 粉状 β 型预聚物与适量单体、填料、染料及其他助剂混合、挤出造粒，即得模塑粉，以供注射、模压等成形。

② 层压板及装饰板的制备 粉状 β 型预聚物与适量单体、溶剂、引发剂预混为树脂溶液，供玻璃布、装饰纸浸渍后制成预浸胶布（纸），再经热压成形为层压板或装饰板。

③ 接触成形玻璃钢 在 β 型预聚物未经分离前的聚合树脂溶液，可用于接触法成形大型玻璃钢制件。表 2.6-20 为不同填料的 DAP 塑料模压工艺条件。

表 2.6-20 不同填料的 DAP 塑料模压工艺条件

填料名称	模压压力/MPa	模塑温度/℃	单位厚度模塑料时间/$min\cdot mm^{-1}$
石棉	100～300	150～160	1～2
玻璃纤维	70～300	150～160	1～2
木粉	100～300	150～160	1～2
无机填料	100～300	150～160	1～2

4）用途 模塑料适于制造精密复杂的、既耐高温又有高绝缘性能的零件，如飞机、船舶、电气及电子制品的接线板、开关、转换器，汽车、铁路等电气装备零件、电子器件和雷达天线罩等；由于其耐酸碱、油等介质；可制作油介质和高温、高湿、腐蚀介质下工作的电气绝缘零件。玻璃钢主要用作大型雷达天线罩、绝缘板、装饰板等。另外，这类树脂还可用于胶黏剂和涂料方面。

4 酪素塑料

酪素塑料（casein plastics，CS）是由酪蛋白加其他助剂

配制而成的。酪蛋白又叫酪素（或干酪素），它是从牛奶中将含有少量的钙盐分离后而得的，属天然动物类材料。酪蛋白是由许多氨基酸的CO—NH—基团连接成长链状的高分子物质，是一类水溶性聚合物。

1）制备 酪蛋白的制备方法，在工业上有以下四种

① 自然发酵法 利用等电位点原理，将脱脂乳加热至43℃，使乳酸发酵；在酸度为0.46%～0.6%、pH值为4.6时，搅拌并加热在温度52℃保持2～4h，经沉淀、分离、水洗、干燥即可。

② 硫酸凝固法 根据乳酸酸性能分离酪蛋白的原理，于49℃缓授加入稀释至46倍的稀硫酸，搅拌并调pH值在4.6～4.1时，沉淀凝固的蛋白质，用冷水洗、挤压，加热至77℃干燥即可。

③ 盐酸凝固法 也是根据乳酸酸性能分离酪蛋白的原理，将pH值调至4.6～4.1，经沉淀分离、水洗、干燥即可。其方法有粒状酪蛋白法、盐酸挤压凝乳法、盐酸加热凝乳法等。

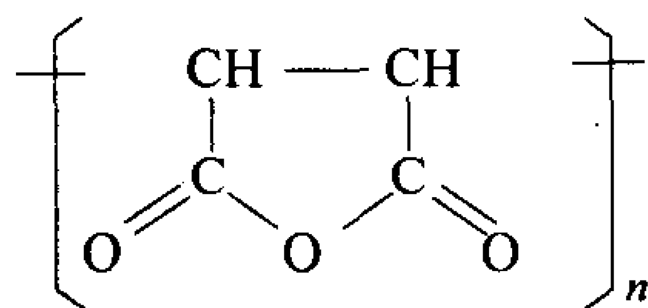
④ 酶凝法 将新鲜、含酸度小、杂质少的原料脱脂乳，在36℃边搅拌；边加凝乳酶，凝固生成副酪蛋白；再进一步加热，于66℃分离、水洗数次，在38～46℃下干燥即得。

2）性能 酪蛋白无臭无味，市售品呈乳黄色或淡褐色，纯酪蛋白呈白色，为透明的固体或粉末，相对密度为1.25～1.31，相对分子质量为13 000～19 000，pH值为4.6。在等电点时，酪蛋白的亲水性最小，与离子的结合力也最小。利用这一点，可以制造出固体酪蛋白。酪蛋白溶于稀碱液、碱性碳酸盐和浓酸，在弱酸中沉淀。不溶于水、醇及醚中。有吸湿性，干燥时稳定，潮湿时易于变质。它与蛋白质不同之处是加热不易凝固。

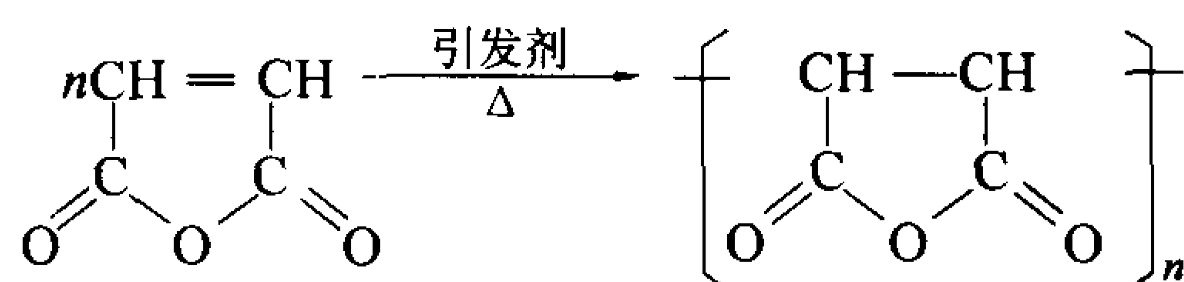
3）用途 酪素配制成黏合剂，有很高的黏合力，适用黏合密度大的硬木，层合铝薄片纸，层压制纸衬垫，黏合瓶子标签、火柴头、火柴棒，还用于特种材料（如金属与三合板或高压制扳，三合板与塑料）；酪素可作涂料的成膜剂，增稠剂和保护胶体；酪素大量用于食品及医药品中，如食品中的稳定剂、乳化剂、胶冻剂、增稠剂、胶黏剂、澄清剂等，在医药工业中用于药物的分散型制剂、片剂、药品包衣等；在雪花膏、乳液等化妆品中，可作乳化剂、乳化助剂或增黏剂；在纺织工业中用于经纱上浆的浆料，提高印花性等；在造纸工业中用于内部胶黏剂、表面施胶剂、加工胶黏剂等；还可用于环境保护中的絮凝剂，与无机混凝剂相比，高分子絮凝剂的主要特色是用量少，效果好、适用范围宽、所形成的絮体大、沉降快、污泥量少。

5 聚马来酸酐

聚马来酸酐（Poly Maleic Anhyride，PMA）的分子结构式为：



1）制备 一般采用自由基引发、溶液聚合反应的方法合成。引发剂多用偶氮异丁腈、过氧化苯甲酰等；溶剂多为苯、甲苯、二甲苯等芳烃。其反应式如下：



2）性能 纯马来酸酐呈乳白色，易溶于水、稀碱、丙酮、乙腈、低级醇、酯和硝基烷。其沉淀剂有芳烃和大多数氯化物。聚马来酸酐产品多以水溶液的形式出售。其主要性能见表2.6-21。

表2.6-21 聚马来酸酐的主要性能

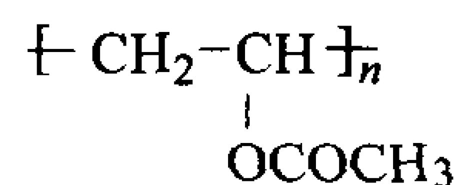
性 能	Belclene200	我国产品
外观	浅黄色液体	浅黄色至红色
固体含量（质量分数）/%	47～53	≥50
pH值	1.0～2.0	1～2
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.22	1.19～1.20
黏度（22℃）/Pa·s	0.05～0.1	
相对分子质量	800～1 000	400～800
酸值（KOH）/$mg \cdot g^{-1}$	—	280～320
LO_{50}（小白鼠）/$mg \cdot kg^{-1}$	—	3 000

3）用途 马来酸酐目前的主要用途是水处理中作阻垢剂，其优点是同时兼有晶格畸变和阀值效应两种作用，有分散磷酸钙微晶的效能；即使生成垢，也较松软，易被水冲洗掉；有较高的热稳定性；易和锌盐配合使用；无毒。此外，它还可作为清净剂、扩散剂、金属表面处理剂和腐蚀抑制剂等。

6 乙烯基树脂

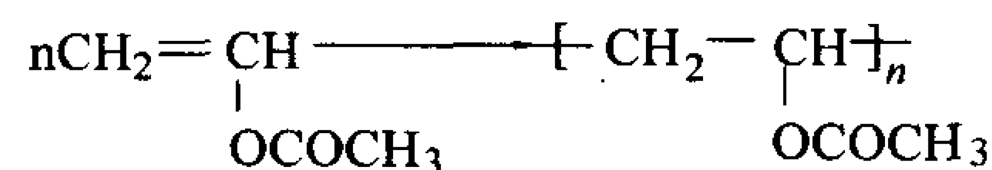
6.1 聚醋酸乙烯酯

结构式



1）制备方法 用醋酸乙烯酯单体进行溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合均可制得聚醋酸乙烯酯（polyvinylacetate，PVAC）。其中乳液聚合所得产物一般直接用于胶黏剂及涂料，溶液聚合所得产物一般直接用于生产聚乙烯醇。

反应式



2）物化性质 聚醋酸乙烯酯为无色分子量较低的一类黏稠体或低熔点固体，在存储罐中能自流，易受振动脆折。分子量较高的一类柔韧，经拉伸基本属于无定形。成形制品尺寸稳定，但溶解度低，部分水解后似淀粉，不长霉。由于PVAC的玻璃化温度仅28℃，而耐水、耐化学性能差，因此不能直接成为塑料制品应用，而通常只用于胶黏剂、涂料、纤维和纸的加工助剂。PVAC主要是用作聚乙烯醇的原料。与一般塑料相比，PVAC软化点低，易受酸和碱的作用，与稀碘溶液接触呈暗褐色，且用水洗涤后颜色加深。具有良好的耐光透明和胶黏合性。PVAC容易燃烧，离火后继续燃烧，火焰呈暗黄色黑烟，燃烧时塑料软化并发出醋酸味，无醋酸乙烯单体放出。黏质残渣能拉成细丝，冷却后变脆。具体性能见表2.6-22。

表2.6-22 聚醋酸乙烯酯的主要性能

性 能	数 值
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.17～1.19
拉伸强度/MPa	15～35

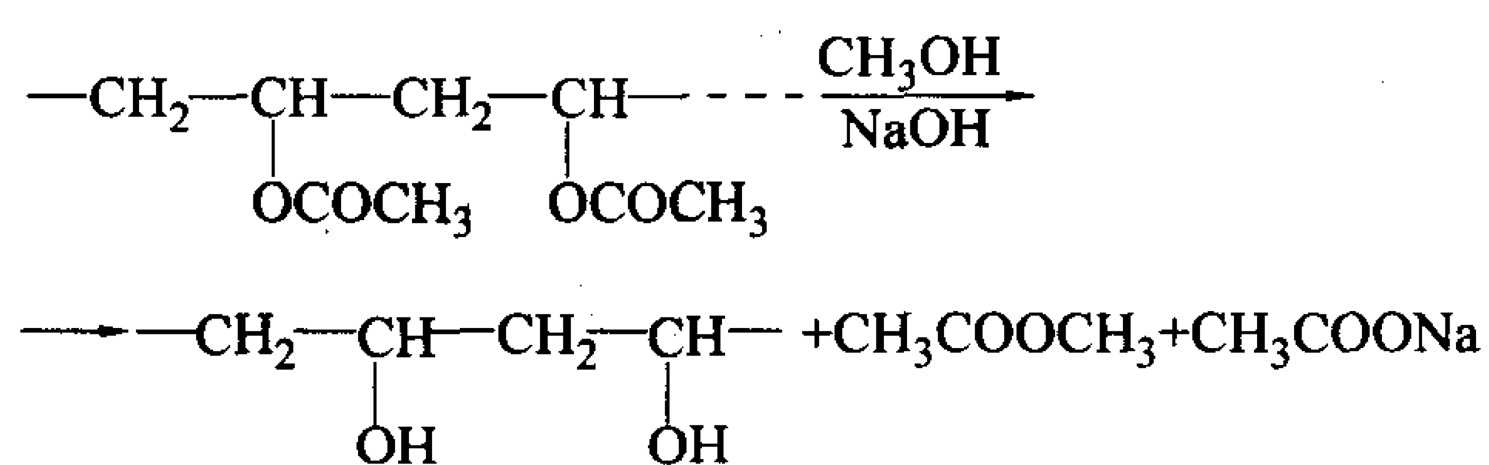
续表 2.6-22

性能	数值
伸长情况	55℃以上似橡胶
抗冲性能	低分子量的呈脆性；高分子量的呈韧性
热性能	热胀转变点 28℃；软化点 70～190℃（130℃降解；200℃以上分解
硬度	随分子量而异（从似橡胶至角质化）
介电强度(膜)/V·mil⁻¹	400～800（随湿度增高而下降）
吸水性（膜）/%	1～3（相对湿度 65%）
模压条件	温度 90～120℃；压力 70 kgf/cm²

3）用途　PVAC 主要用作聚乙烯醇的原料使用。此外，在制造 VAC－AC 和 VAC－E（乙烯）的共聚物以及在胶黏剂、涂料、纤维、纸的加工助剂和口香糖胶基的基础原料等方面获得应用。

6.2　聚乙烯醇

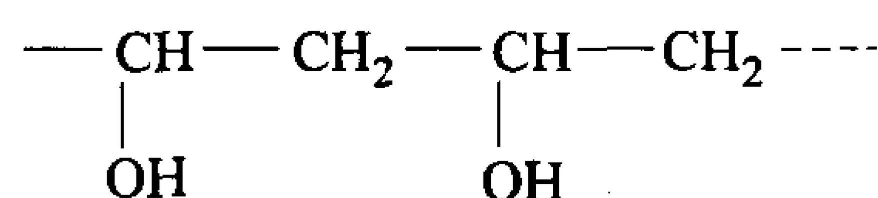
1）聚乙烯醇的合成　聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVA）是一种不由单体聚合而是其酯（主要是聚醋酸乙烯酯 PVAC）在碱或酸的醇液中水解而制得的。反应式如下：



2）制备　将聚醋酸乙烯酯 100 份（质量），甲醇 50～60 份，氢氧化钠 0.15～0.20 份，在加热和强烈搅拌下进行反应。当水解度达 60%时，PVA 即从溶液中析出。继续加热水解系在多相中进行，直至生成几乎完全水解的产物为止。

聚醋酸乙烯酯也可在 NaOH 水溶液中直接水解来制备聚乙烯醇。

3）聚乙烯醇结构与性能的关系　PVA 的分子结构式为：



PVA 由于其侧基－H 和－OH 的体积均小，可进入结晶点中而不造成应力，故有高度结晶性，使 PVA 的透气性很小。由于－OH 基团的存在，使 PVA 有很高的吸水性，经微热或搅拌即可溶于水中。PVA 水溶液有类似于淀粉和碘的呈色反应。水溶液蒸发后可得到一层韧、柔、透明状的薄膜。PVA 的吸水性降低了它的力学性能和电绝缘性能，同时，—OH基还使得 PVA 能发生类似于多元醇的一切典型反应，如与醛和酮进行缩合，—OH 能被醚化或酯化而生成醚和酯，也可与金属钠反应。双官能团化合物（如乙二醛、乙二酸、二缩甲基脲等）与 PVA 中的—OH 反应可进行分子交联，以提高它的耐水性和力学性能。PVA 含有的羟基较多，所以极性大，分子间内聚力很强，具有较大的粘接力，且耐非极性溶剂。就 PVA 本身而言，其性能强烈地依赖于它的聚合度、醇解度和含水量。PVA 的聚合度与相应的相对分子质量和黏度的关系见表 2.6-23。

表 2.6-23　PVA 的聚合度与相应的相对分子质量和黏度的关系

相对分子质量等级	相对分子质量	4%水溶液 20℃下的黏度
超高聚合度	25 万～30 万	＞0.06
高聚合度	17 万～22 万	0.036～0.060
中聚合度	12 万～15 万	0.016～0.035
低聚合度	2.5 万～3.5 万	0.005～0.015

PVA 的醇解度通常有三种，即 78%、88%、98%，醇解度为 98%～100%者称为完全醇解。为了表示方便，常以四位数的千、百位数表示聚合度，而把醇解度的百分数放在后面，如 75-98 表示聚合度为 7 500，醇解度为 98%。聚合度与醇解度对 PVA 性能的影响见表 2.6-24。

表 2.6-24　聚合度与醇解度对 PVA 性能的影响

性能	聚合度 小←　→大	醇解度 小←　→大
在冷水中的溶解性	大　小	大　小
在热水中的溶解性	大　小	小　大
水溶液黏度	小　明显增大　大	小　稍增大　大
膜强度	小　大	小　大
膜断裂伸长率	大　小	大　小
膜耐溶剂性	小　大	小　大

4）聚乙烯醇的性能　PVA 是一种多羟基的水溶性聚合物，其性能的主要优点：优良的气阻性能。PVA 的气阻性能甚优于聚偏氯乙烯（PVDC），很难透过醇蒸气，更不透过有机溶剂蒸气、惰性气体和氢气，氧气的透过率极低；能形成非常强韧耐撕裂耐磨性很好的膜。好的无静电性和印刷性；耐油类、脂肪、烃类、酯、醚、醛、酮等大多数有机溶剂的腐蚀；PVA 的透明度可达 80%以上；PVA 膜和模塑制品的力学性能可通过增塑剂和水分含量以及 PVA 的不同牌号来调节；可用水作溶剂和增塑剂，既经济、又安全，防止了公害污染；能进行醚化、酯化反应，能与醛、酮进行缩合反应，生成的聚乙烯醇缩醛类很有使用价值。PVA 缺点：吸水率高，其纤维的含水率可高达 30%～55%，增塑剂的使用通常会增加其吸湿性；力学性能受吸湿率的影响很大，如纤维的湿强度仅为干强度的 55%～60%；电绝缘性能差，电阻率仅有 10^7 Ω·cm，不能作电绝缘材料用；耐热、耐老化性能差。在空气中加热至 100 以上缓慢变色、脆化，溶解度下降。在空气中 180℃开始分解，在真空中 200℃开始分解。在 250℃有氧存在时，能分解产生自燃。PVA 的主要性能见表 2.6-25。

表 2.6-25　聚乙烯醇的主要性能

性能	数值
密度/g·cm⁻³	1.26～1.29
折射率	1.49～1.53
吸水率（24 h）/%	＞30
透光率/%	透明～不透明
拉伸强度/MPa	6.9～35
弹性模量（65%RH）/MPa	4 500～5 500
断裂伸长率/%	50～250
邵氏硬度 A	10～100

续表 2.6-25

性能	数值
熔限/℃	220～240
熔融温度/℃	220
玻璃化转变温度/℃	85
稳定使用最高温度（未增塑）/℃	120～140
开始脱水温度/℃	160
开始分解温度/℃	200
热封温度/℃	
未增塑，干态状态下	165～210
未增塑，50%RH	110～150
成形温度/℃	120～150
比热容/J·$(kg·K)^{-1}$	1 256
热导率/W·$(m·K)^{-1}$	0.8
线胀系数/$10^{-4}K^{-1}$	6.9～11.7
体积电阻率/Ω·cm	107
介电强度/kV·mm^{-1}	
干燥时	39
潮湿时	0.39
相对介电常数	40
功率因数	0.05

表2.6-26列出醇解度对其水溶性的影响，PVA的企业标准见表2.6-27和表2.6-28。

表2.6-26　PVA的醇解度对其水溶性的影响

醇解度	水溶性
>99	溶于95℃的热水中
>89～90	溶于60～70℃的热水中
87～89	冷热水均能很快溶解，水溶性最好
75～80	只溶于冷水，不溶于热水
<60	因憎水的乙酰基增多，水溶性下降
<50	不溶于水

5）聚乙烯醇的成形加工

① 浇铸法　将PVA与增塑剂（乙二醇或丙三醇等）配制成质量分数为20%的PVA溶液；倾注在干燥的鼓轮或钢带上，待水蒸发后，再在120℃下对PVA膜进行热处理，制得PVA浇铸薄膜。若在配方中加入适量硅胶，可防止薄膜的粘贴性。膜厚为20～100μm。浇铸法可制成冷水可溶膜。

② 挤出法　由于PVA的熔融温度（220℃）与分解温度相近，故必先用水对PVA粒料进行增塑至无泡的高浓缩液，再将此加入特制的挤出机（能液体加料，并能脱气、压缩、加热、熔融）中。最后，挤往转鼓干燥成膜。挤出法宜制备耐水性PVA薄膜。

6）聚乙烯醇的应用

① 膜制品　PVA膜制品可广泛用作包装膜、医药用膜等方面，如水溶性包装膜、耐水性包装膜（经热处理或改性）、油性包装膜、食品包装膜、医药用膜，如口腔膜、眼药膜、避孕膜等。所用的PVA聚合度为400～500，醇解度为84%～88%；

② 光学仪器　PVA具有较好的透明性和优良的强、韧性，在配料中加入碘剂并在成形时拉伸定向，可加工成太阳镜或其他光学仪器；

③ 安全玻璃中间层　利用PVA的粘接力和透明性，用作安全玻璃的中间层；

④ 胶黏剂与涂料；

⑤ 助剂　PVA还广泛地用于各种助剂，如乳化剂、分散剂、脱模剂、处理剂、清洗剂、淬火剂、土壤改良剂、化妆品添加剂、洗涤剂。

⑥ 原料　PVA可作下列制品的原材料，如聚乙烯醇缩醛类树脂的原材料、化纤（如维尼纶）的原材料、薄膜的原材料、水溶性树脂的原材料。

表2.6-27　湖南省湘维有限公司（PVA的规格及质量指标）
（执行标准 Q/OWAL001－1999）

项目	17－99F（L）指标		
	优等品	一等品	合格品
挥发分/%≤	8.0	9.0	9.0
氢氧化钠/%≤	0.20	0.20	0.30
乙酸钠/%≥	2.1	2.3	2.3
纯度/%≥	90.0	90.0	88.7
着色度/%（摩尔）≥	90.0	86.0	—
醇解度	99.8	99.7	99.7
平均聚合度	1 800±100	1 800±100	1 800±100

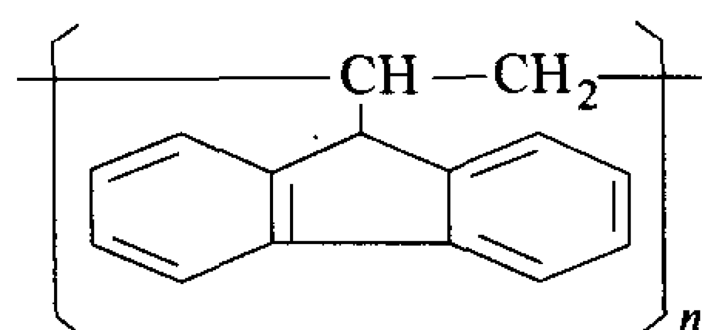
表2.6-28　山西三维集团股份有限公司聚乙烯醇产品规格及用途

牌号	黏度/MPa·s	醇解度（摩尔分数）/%	平均聚合度 DP	挥发分（质量分数）/%<	灰分（质量分数）/%	pH值	纺织行业		黏合剂			纸加工		稳定剂		建筑		其他		
							经纱上浆	树脂整理	纸用黏贴	木板黏结	再湿黏结	表面施胶	颜料涂布	PVAC聚合	VAE聚合	水泥添加	涂料	化妆·医药	无机黏结	固井添加
PVA17－99	23－32	99－100	1 750	9	1.5	5－7	●	●	●	●		●●				●				
PVA20－99	30－40	99－100	2 050	9	1.5	5－7		●	●	●							●			
PVA24－99	46－57	99－100	2 400	9	1.5	5－7		●	●	●				●			●			
PVA26－99	55－67	99－100	2 600	9	1.5	5－7		●		●				●						
PVA17－88	20－26	86－90	1 750	10	1	5－7	●		●	●				●	●	★		●		★
PVA17－92	20－30	90－94	1 750	10	1	5－7	●		●	●				●	●	★		●		
PVA20－88	24－32	86－90	2 050	10	1	5－7	●	●		●	●			●	●	★		●	●	
PVA24－88	33－43	86－90	2 400	10	1	5－7				●	●			●	●	★				

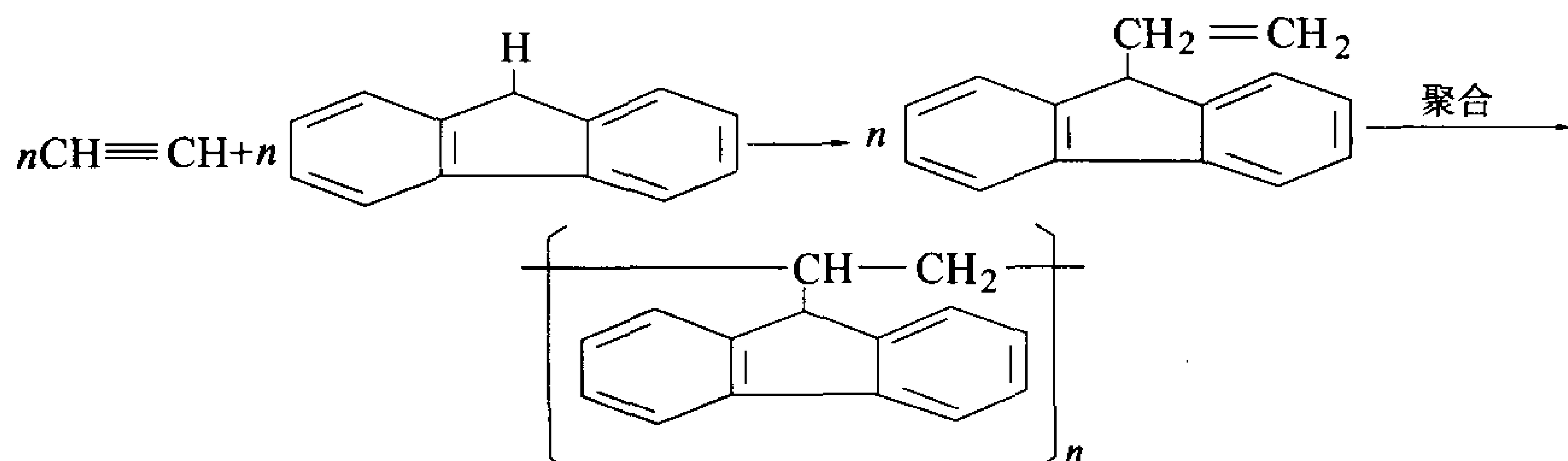
注：●一般可以使用；★使用微粉最佳。

6.3 乙烯基咔唑树脂

结构式



制备方法 聚（N－乙烯基咔唑）[Poly（N－vinyl carbazole），PNVC］是将蒽油中的咔唑在氢氧化钠或氟化硼、三氯化铝等催化剂存在下，与乙炔反应制得 N－乙烯基咔唑。它经本体、溶液、乳液或悬浮聚合而得。工业上常采用乳液或悬浮聚合法。乳液聚合是将 N－乙烯基咔唑加入碱水溶液中，并在乳化剂和重铬酸钠存在下，缓缓加热至 120～180℃使之聚合即得 PNVC。悬浮聚合是采用分散剂（聚乙烯醇）和引发剂（偶氮二异丁腈）在 70～100℃下进行聚合反应的。反应式如下：



物化性质 聚（N－乙烯基咔唑）是无色透明或棕色透明的无定形热塑性树脂。咔唑基团赋予树脂高的热稳定性、耐水性和化学稳定性。缺点是性脆。它不溶于脂肪烃、矿物油、变压器油、蓖麻油、四氯化碳、乙醇、乙醚、稀酸、氢氟酸等。而易溶于浓硫酸、浓硝酸、四氢呋喃和氯代烃类。

聚合物溶液的特性黏度与分子量的关系可用下式表示：$[\eta]=3.35\times10^{-2}M^{-0.85}$。其电性能随温度和频率的变化很小，在紫外线区内有一定的光导效应。一般可在 300℃下注射成形。具体性能如表 2.6-29。

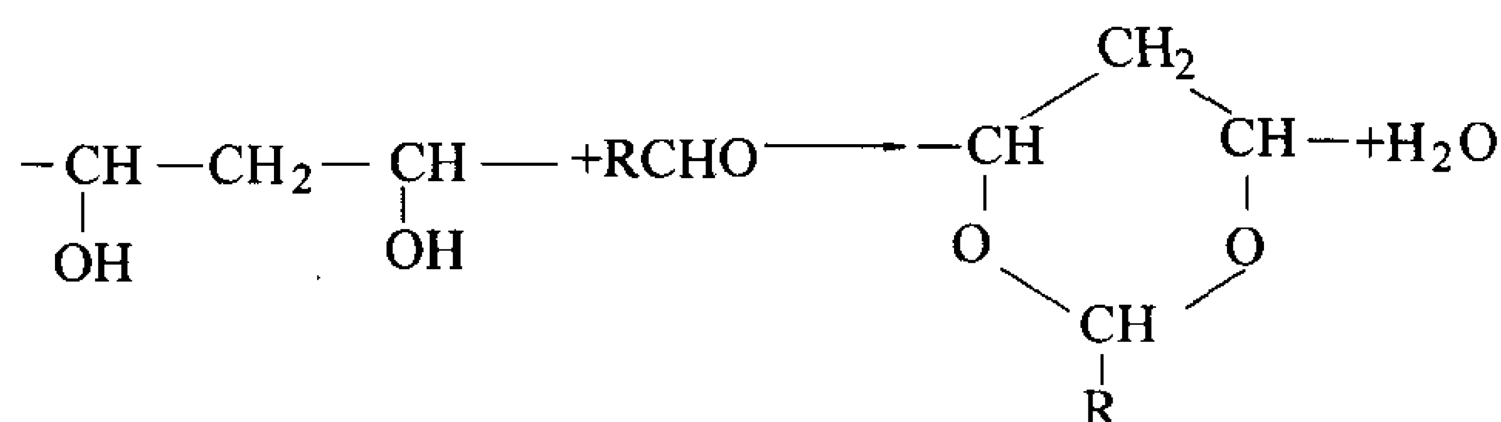
表 2.6-29 聚乙烯咔唑性能

性 能		数 值
密度/g·cm^{-3}		1.19～1.20
折射率 n_D^{20}		1.638
马丁耐热度/℃		150～170
线胀系数/10^{-5}K^{-1}		4.5
吸水率（20℃，h）/%		0.1
拉伸强度/MPa		28.03～41.94
抗弯强度/MPa	非取向	29.99～59.78
	取向	99.96～140.14
体积电阻率/Ω·cm		10^{15}～10^{17}
击穿介电强度/MV·m^{-1}		25～50
介电常数（10^4 Hz）		3.0
介质损耗因素（10^4 Hz）		0.001～0.000 6

用途 在绝缘材料方面，聚（N－乙烯基咔唑）主要用作高频绝缘材料，如电容器介电质、开关、电缆接头和同轴电缆的绝缘材料，也可浸渍纸、棉、玻璃纤维制造低损耗耐高温高频电绝缘板、管和电器零部件。其泡沫塑料具有高绝缘性，多用于广播器材。在防腐方面，它可作云母板和石棉板的代用品，在 120℃温度下使用的耐酸（包括氢氟酸）、碱和各种氟化物的化工防腐设备部件。N－乙烯基咔唑与苯乙烯或丙烯腈的共聚物耐沸水，也可用于制作印刷字体板。此外，聚（N－乙烯基咔唑）可用作光导材料。德国、美国、英国和日本都有小批量生产。国内也在研制用 2，4，7－三硝基芴酮类增感剂与聚乙烯咔唑树脂按一定比例配合，就可获得光敏感的并有较高灵敏度的电荷转移复合物作为光导材料，应用于光塑录像中效果较好。此复合物制作静电复印版耐柔曲，使用寿命和灵敏度高于一般增感的氧化锌体系。

6.4 聚乙烯醇缩醛

聚乙烯醇缩醛（polyvinyl acetals）是聚乙烯醇和醛类化合物缩聚而成的聚合物的总称。在缩合过程中，醛类化合物的羰基与聚乙烯醇的两个羟基反应，生成带有六元环缩醛结构的树脂，并生成水。



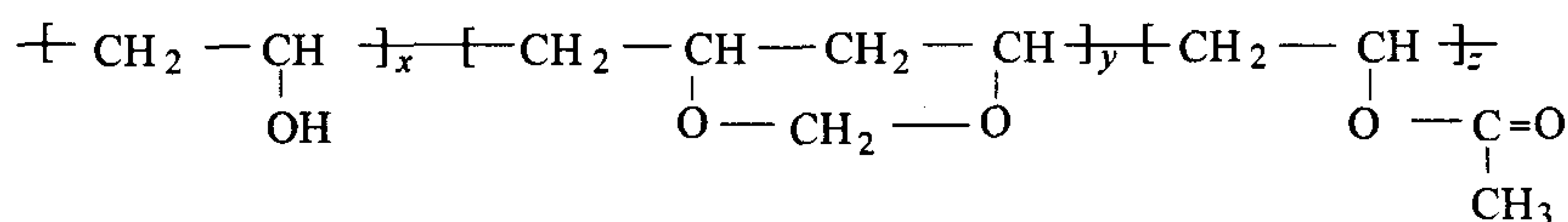
式中，R 为 H、乙基、丙基、苯基、呋喃等。

聚乙烯醇缩醛的制备方法较多，但可归纳为两组：①以聚乙酸乙烯酯为原料，醇解和缩醛化反应同时进行，所采用的催化剂，应既能加速醇解反应，也能加速缩醛化反应。常用的催化剂有盐酸、硫酸、草酸、$ZnCl_2$、$CaCl_2$、$AlCl_3$ 等。所用的溶剂有甲醇、乙醇、乙酸、乙酸乙酯、丙酮等。②由聚乙烯醇出发制备聚乙烯醇缩醛，所用催化剂与前一种方法相同，反应介质可以是水或有机溶剂。

该树脂的机械强度、硬度、软化点由所用的醛类化合物而定。乙烯醇缩丁醛带有较长的侧链，比聚乙烯醇缩甲醛柔软。此类树脂主要产品有聚乙烯醇缩甲醛、缩乙醛、缩甲乙醛、缩丁醛等。一般用作涂料、薄膜、软片和胶黏剂等。

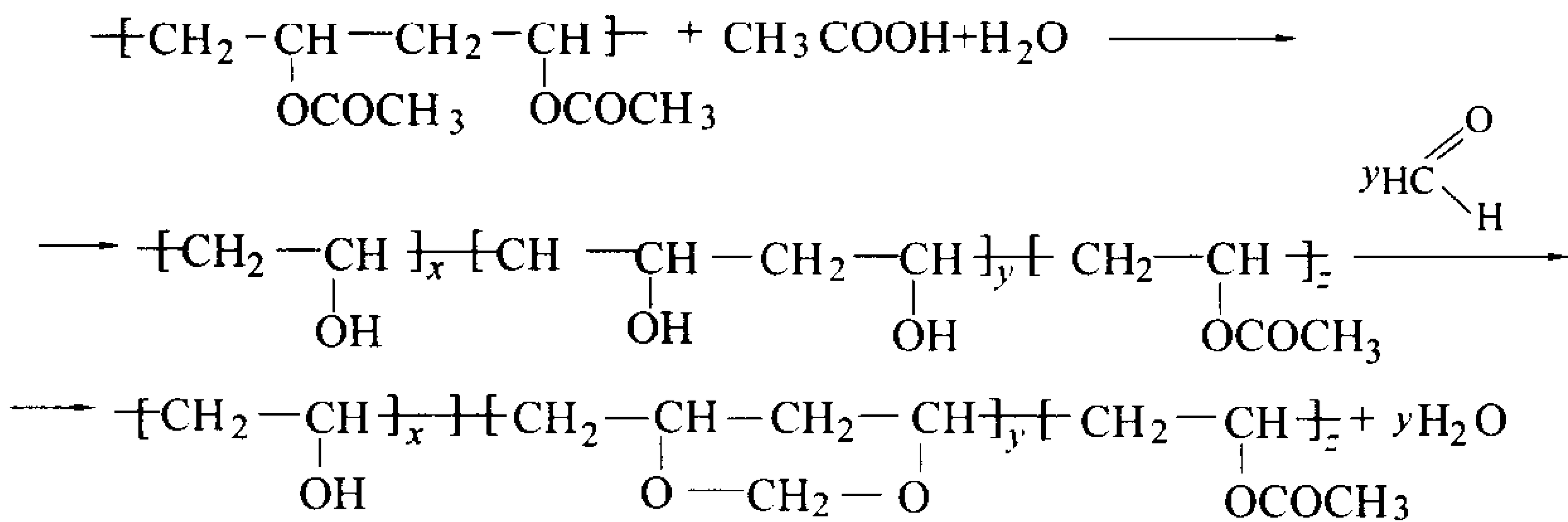
（1）聚乙烯醇缩甲醛（polyvinyl formal）

结构式



1）制备方法　将聚乙烯醇溶于水，加入甲醛使之反应，即得聚乙烯醇缩甲醛，或者把聚乙酸乙烯酯溶于乙酸或醇中，在硫酸或盐酸的催化作用下，与甲醛进行水解和缩醛化反应，一步生成聚乙烯醇缩甲醛。

反应式如下：



2）物化性质　聚乙烯醇缩甲醛为白色或微黄色的无定形固体。其软化点较同系缩醛物高，强度、刚性和硬度都较大，并有良好的粘接性能，能溶于甲酸、乙酸、糠醛、酚类、氮杂苯等溶剂中。具体性能列入表2.6-30。

表 2.6-30　聚乙烯醇缩甲醛的性能

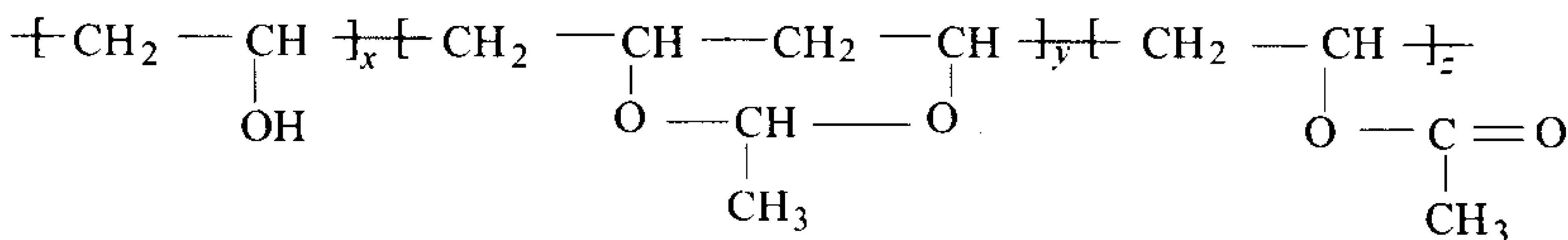
性　　能	数　　值
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.24
折射率 n_D^{20}	1.5
玻璃化温度/℃	85～95
维卡软化点/℃	115～120
马丁耐热/℃	90～95
吸水率/%	0.5～3.0
拉伸强度/MPa	59.78～69.58
伸长率/%	5～11
弯曲强度/MPa	98～127.4
弯曲模量/GPa	4.018
冲击韧度/$kJ \cdot m^{-2}$	15～30
介电常数（10^6 Hz）	3.3
介质损耗因素，（10^6 Hz）	0.02
介电强度/$MV \cdot m^{-1}$	20～26

3）成形加工　聚乙烯醇缩甲醛可在热滚压机上加工。它与橡胶按一定比例相混，可注射和挤出高抗冲强度、高弹性模量的机械制品和电器制品。由于聚乙烯醇缩甲醛强度高，耐热性好，并有较好的耐溶剂性、耐磨性以及优良的介电性能，所以是绝缘漆的优良材；常用作胶黏剂和涂料。

4）用途　聚乙烯醇缩甲醛最大用途是绝缘漆包线涂层。一般要加入20%以下的可溶性热固性酚醛树脂混合使用。它是一种耐热、耐水、耐变压器油和耐磨的绝缘漆。它也可用作纸张、人造革等表面涂层和储罐的内涂层。胶黏合剂方面，聚乙烯醇缩甲醛与酚醛树脂混合，可制得性能优良的结构型胶黏剂，适用于各种金属、木材、橡胶、玻璃层压塑料之间的粘接。在航空工业上，用于粘接飞机零件已有悠久的历史。此外，用聚乙烯醇缩甲醛也可制造高抗冲强度和压缩模量大的泡沫塑料，常用作层压塑料的中间层。这种层压塑料在航空工业上用途很广。

（2）聚乙烯醇缩乙醛（polyvinyl formal）

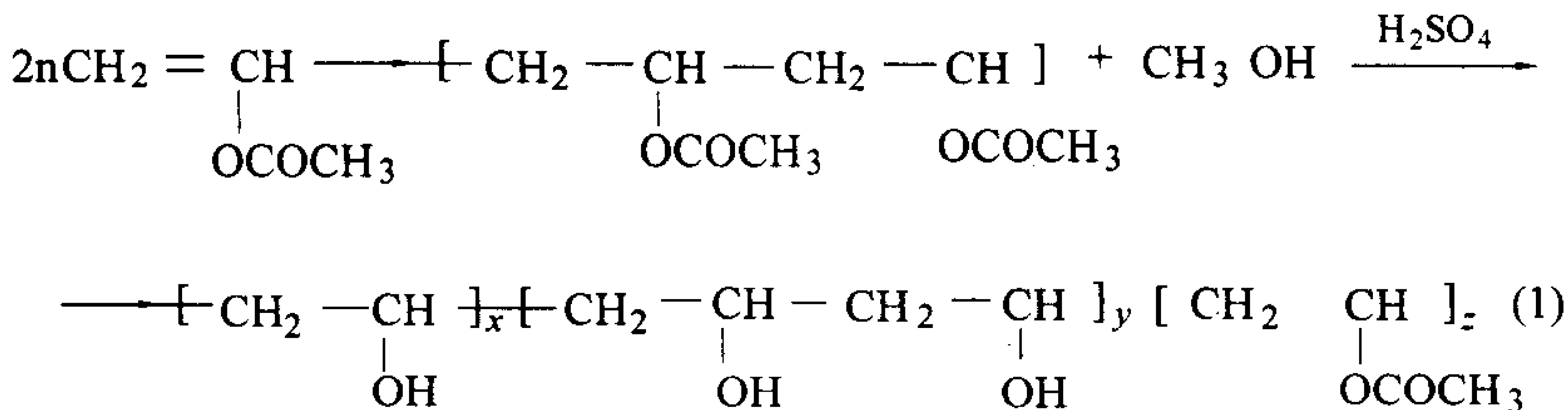
结构式



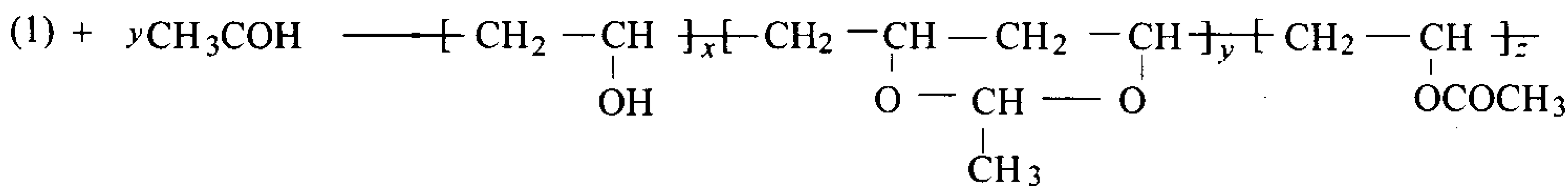
1）制备方法　以德国布尔豪森厂生产方法为例，它是以乙酸乙烯酯单体为起始原料。如乙酸乙烯酯在甲醇或乙醇中，在过氧化苯甲酰存在下，反应生成聚乙酸乙烯酯。该聚合物在甲醇和硫酸存在下水解，再加乙醛进行缩醛化，然后用碱中和，生成物用甲醇或乙醛稀释即制得聚乙烯醇缩乙醛浸渍液，可直接用作涂料。

反应式如下：

1）聚合和水解散



2）缩醛化



3) 物化性质 聚乙烯醇缩乙醛为无臭无味微带黄色的粒状物，与聚乙烯醇缩甲醛相比，相对密度小，拉伸强度和耐热温度较低，但具有较大的弹性和较高的伸长率。它易溶于多种溶剂，如醇、酮、酯、芳香烃和氯代烃等，并能与许多天然树脂、硝酸纤维、醇酸树脂及酚醛树脂等混溶。具体性能见表 2.6-31。

表 2.6-31 聚乙烯醇缩乙醛的性能

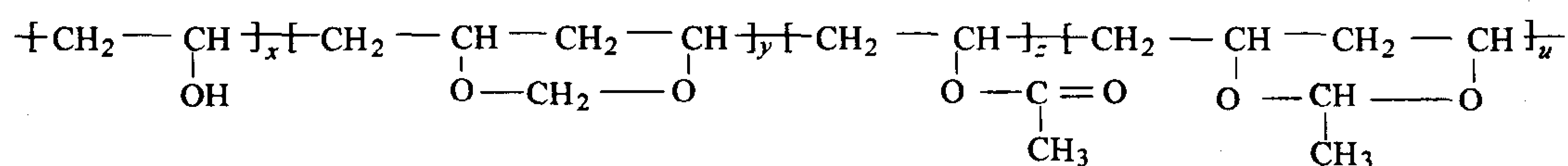
性 能		数 值
密度/g·cm^{-3}		1.35
马丁耐热/℃		100
维卡软化点/℃		120
拉伸强度/MPa		59.78～69.58
伸长率,%		5～10
弯曲强度/MPa		127.4
弯曲模量/GPa		4.018
冲击韧度/kJ·m^{-2}		15～30
布氏硬度/MPa		170
吸水性（24 h，20℃）/%		1.2
体积电阻率/Ω·cm		8×10^{16}
表面电阻率/Ω		1×10^{16}
介电强度/MV·m^{-1}		27～35
介电常数	10^3 Hz	3.1
	10^6 Hz	2.6
介质损耗因素	10^3 Hz	0.006
	10^6 Hz	0.016

4) 成形加工 可压铸成形。经增塑过的聚乙烯醇缩乙醛可以注射挤出、吹塑成形。

5) 用途 聚乙烯醇缩乙醛制得的清漆具有高的机械强度、介电强度和弹性，用它制的漆包线在相当大的张力下不破裂，所以大量用于电动机线圈漆包线上。它与硝酸纤维素混合使用，坚韧耐磨，可制成鞋跟、唱片、地板、瓦片、砂轮、印刷板等。另外它也可做成透明而表面光亮的薄膜，对金属、木材及皮革有极强的粘接力。

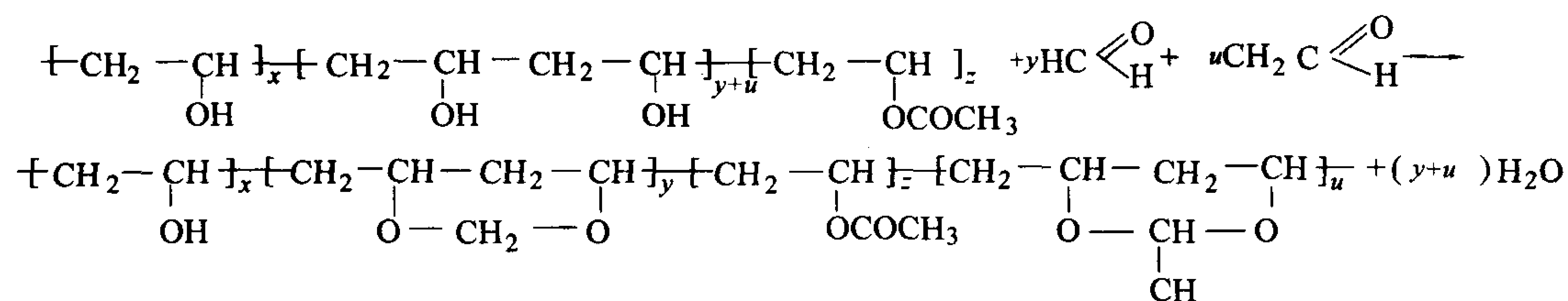
(3) 聚乙烯醇缩甲乙醛（polyvinyl formal acetal）

结构式为：



1) 制备方法 聚乙烯醇按一定配比加入水中溶解，然后加入双氧水和氢氧化钠降解。经过滤后投入缩合釜，再加入甲醛，在 75～80℃温度下反应 3 h。降温 3～4℃，加入乙醛，再反应 3 h，即得聚乙烯醇缩甲乙醛。

反应式如下：



2) 物化性质 聚乙烯醇缩甲乙醛为白色或微黄色粉末，兼具缩甲醛和缩乙醛的优良性能。溶于高沸点的溶剂，制成的薄膜机械强度高，电性能优良，具体性能见表 2.6-32。

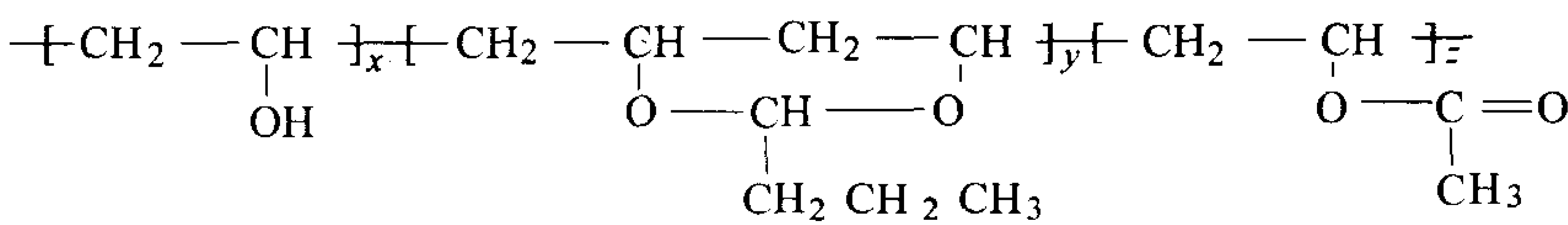
表 2.6-32 聚乙烯醇缩甲乙醛的性能

性 能		数 值
密度/g·cm^{-3}		1.20
马丁耐热/℃		95
维卡软化点/℃		122
拉伸强度/MPa		59.98～69.97
伸长率/%		3～11
弯曲强度/MPa		119.56
弯曲模量/GPa		3.195
冲击韧度/kJ·m^{-2}		14.7～29.4
布氏硬度/MPa		160～170
吸水性（24 h，20℃）/%		1.2
体积电阻率/Ω·cm		5×10^{16}
表面电阻率/Ω		1×10^{16}
介电强度/MV·m^{-1}		28
介电常数	10^3 Hz	3.4
	10^6 Hz	3.1
介质损耗因素	10^3 Hz	0.01
	10^6 Hz	0.022

3) 用途 聚乙烯醇缩甲乙醛与酚醛树脂配合制成的漆包线漆、涂膜柔软、坚韧、耐磨、耐热性良好。可用作金刚砂轮的高强度胶黏剂、高强度砂布粘接剂，也可用作耐温的结构胶。

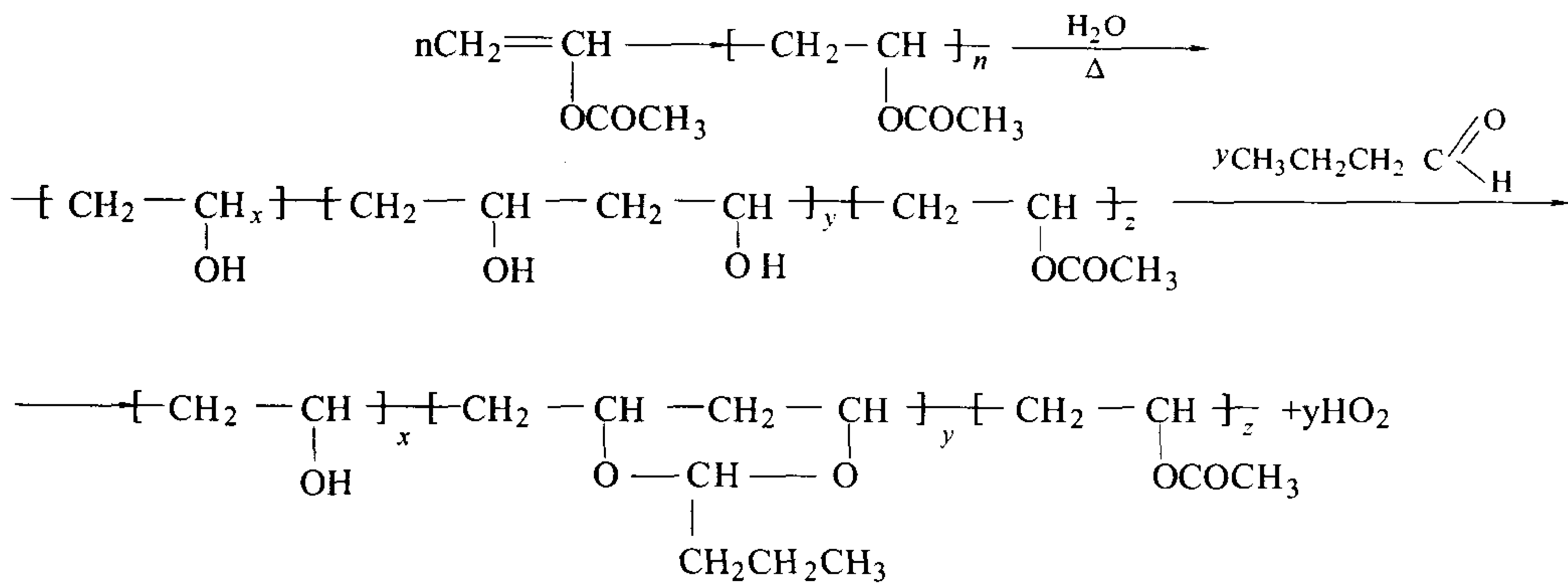
(4) 聚乙烯醇缩丁醛树脂（polyvinyl butyral resins，PVB）

结构式如下：



1）制备方法　工业上，一般以聚乙烯醇和丁醛为原料，以水为介质，盐酸作催化剂，逐步升温到55℃进行缩合反应，待粉粒物析出后，用水洗去催化剂，用碱中和残留的酸，经干燥后得产品。此外，也有用丁醛与溶于有机溶剂中的聚乙酸乙烯酯，在无机酸催化剂存在下，聚乙酸乙烯酯进行水解，继之与丁醛缩合同时进行，得 PVB，加水后析出。美国 Shawinigan Resin 公司和 Monsanto Chem. 公司制备 PVB 的方法是，先由单体乙酸乙烯酯引发聚合得聚乙酸乙烯酯，然后在无机酸存在下加热，进行水解、过滤，得聚乙烯醇，再与丁醛进行缩醛化反应，最后加水，析出 PVB。

反应式如下：



2）物化性质　聚乙烯醇缩丁醛为白色或淡黄色无定型粉粒状聚合物，具有高的透明度、挠曲性、低温抗冲强度，对玻璃、金属、木材、陶瓷、皮革和纤维等有良好的粘接力。它能耐日光暴晒，耐氧和臭氧，抗磨性强，耐无机酸和脂肪烃，并能和硝酸纤维、酚醛、脲醛、环氧树脂等相混，改善这些树脂的性能。它能溶于醇类，乙酸酯类、甲乙酮、环己酮、二氯甲烷和氯仿等，具体性能示于表 2.6-33。

表 2.6-33　PVB 的性能

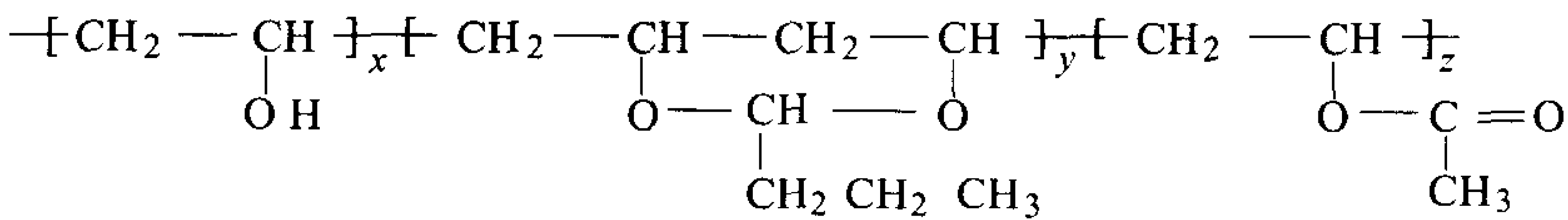
性　　能		数　　值
密度/g·cm^3		1.1
折射率 n_D^{20}		1.485
玻璃化温度/℃		57
维卡软化点/℃		60～75
马丁耐热度/℃		48～54
比热容/J·(kg·K)$^{-1}$		1 670
线胀系数/10^{-5}K^{-1}		9.2
吸水率（20℃，h）/%		0.4～3.0
拉伸强度/MPa		27.44～58.8
压缩强度/MPa		79.38～139.16
弯曲模量/GPa		1.96～2.195
冲击韧度 kJ·m^{-2}		60～130
伸长率/%		15～25
体积电阻率/Ω·cm		＞10^{14}
介电强度/MV·m^{-1}		16
介电常数	10^3 Hz	3.4
	10^6 Hz	3.3
介质损耗因素	10^3 Hz	0.007
	10^6 Hz	0.024
硬度（布氏）/MPa		130

3）成形加工　聚乙烯醇缩丁醛作为塑料制品应用的主要是薄膜和薄片，其加工方法是将 PVB 树脂和癸二酸二丁酯捏和，而后用扁机头挤出机挤出，机身温度一般为 130～140℃，机头温度 140～150℃，挤出的片材坯料通过 140℃的可调缝隙的热辊筒压延，即得厚度均匀的 PVB 薄膜。

4）用途　主要用于安全玻璃夹层、胶黏剂、涂料等。

（5）聚乙烯醇缩丁醛乳液（polyvinyl butyral emulsion）

结构式为：



1）制备方法　聚乙烯醇缩丁醛乳液与其他乙烯类树脂乳液的制法不同，它不能由其相应的单体经乳液聚合而得。它是将含水的聚乙烯醇缩丁醛树脂与增塑剂和油酸混炼，塑化后，加到氢氧化钠的水溶液中，便制得聚乙烯醇缩丁醛乳液。在乳化分散过程中，油酸与氢氧化钠在水中反应，生成油酸钠，产生乳化作用，而得稳定性高的聚乙烯醇缩丁醛乳液。

2）物化性质　聚乙烯醇缩丁醛乳液有优异的稳定性，在煮沸和冻结时都不凝固破乳。在空气中放置时表面结成薄膜，所以聚乙烯醇缩丁醛乳液的包装容器需密封包装。具体

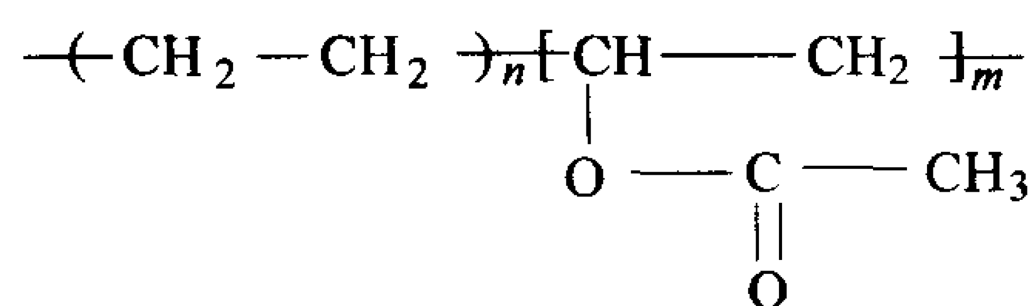
性能为：相对密度 1.01～1.03，黏度 1.2～1.5 Pa·s（1 200～1 500 cP），粒度 0.5～1.0 μm，pH 值 8.5，颗粒电荷阴性。

3）用途　可用于天然纤维及合成纤维织物的处理剂，以增加纤维织物的柔软、美观、同时又提高了纤维织物的耐水性和耐磨性，并可防止织物滑动和褪色。也可制成透明薄膜，用于包装和热熔胶黏剂，以及用于飞机、汽车有关部件和配电盘的保护涂层；作为纸张处理剂，能提高其湿强度、破裂强度、耐水性、光泽性、以及阻透气性等。

7 其他

7.1 乙烯－醋酸乙烯共聚物

结构式



1）制备方法　乙烯-醋酸乙烯共聚物（Ethylene－Vinylacetate Copolymer，EVA）的生产可分别采用高压法、乳液法和溶液法，制取醋酸乙烯含量不同的 EVA。

2）物化性质　EVA 是典型的无规共聚物，比 PE 更富有柔软性和弹性。随 EVA 中 VA 含量增加，其结晶度呈线性下降，同时密度和对水蒸气的渗透性增加，其刚性和维卡软化点下降，而对环境应力开裂性提高。EVA 比 PE 具有更好的耐低温性能。EVA 的性能与 VA 含量和其相对分子质量（或熔体流动速率）关系很大。当熔体流动速率一定，VA 含量增高时，它的弹性、断裂伸长率、柔软性、相容性、透明性等均有所提高；VA 含量降低时，则性能接近于 PE，结晶度提高，刚性增大，强度、硬度、耐磨性、耐热性及电绝缘性能提高。若 VA 含量一定，熔体流动速率增加时，则相对分子质量降低，软化点下降，加工性和表面光泽改善，但强度有所降低；反之，随着熔体流动速率降低则相对分子量增大，冲击性能和耐应力开裂性能提高。EVA 的热分解温度为 250℃以上，成形加工时应以此为限，也可观察有无乙酸气味和产品颜色变化程度加以判断。EVA 对气体和湿气的渗透性比 LDPE 还高，不宜作抗渗透材料。EVA 的耐油、耐化学药品性比 PE、PVC 差，随 VA 含量的增加，这一倾向越明显。

3）加工成形　EVA 的成形方法可采用一般热塑性塑料的成形方法和设备，加工温度比 LDPE 低 20～30℃。

① 注射成形　由于具有弹性，可制成类似橡胶的制品而不必经过硫化等工序。EVA 易着色，制品色彩鲜艳，成形温度下限以保持一定的流动性为准，上限温度则防止 EVA 分解。料温一般控制在 170～200℃为宜。

② 真空成形　EVA 的真空成形制品光洁透明。所用成形设备与 LLDPE 相似。

③ 挤出、压延成形　与 PE、PVC 所用设备类似，可采用压延贴胶、挤出涂覆、多层共挤出复合。

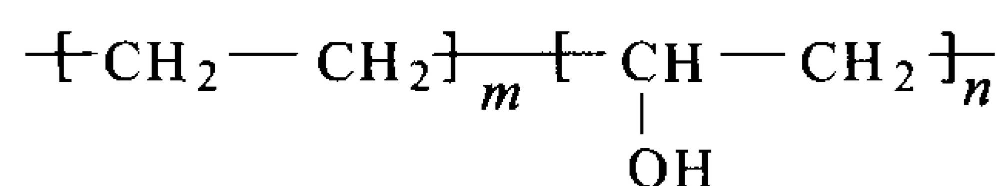
④ 挤出吹形　挤出吹塑时物料的冷却必须给予特别考虑，牵引力也应轻些，否则开口性差，必要时要加滑爽剂。

⑤ 发泡成形　以 EVA 作泡沫塑料可通过调节发泡剂的量，能有效控制膨胀率。边角料能回收利用，且不需进行硫化。EVA 泡沫塑料具有弹性好、质轻、强韧和收缩率低等优点。

4）用途　EVA 用途很广，可用作收缩薄膜、重包装袋、可挠性电线、电缆护套，也常用于注塑和吹塑制品、热熔胶黏剂、各种板材纸张涂层、泡沫制品等，还可作为其他树脂的改性剂、石油降凝剂。

7.2 乙烯－乙烯醇共聚物

结构式为：



1）制备方法　由于乙烯醇不能以单体形式独立存在，因此它通常是由乙烯－醋酸乙烯酯的共聚物经过醇解反应制得。其制造分两步进行：首先通过聚合反应制得乙烯－醋酸乙烯共聚物，然后通过醇解反应制得乙烯-乙烯醇共聚物（Ethylene－vinyl alcohol copolymer，EVOH）。

2）物化性质　EVOH 树脂是半结晶型热塑性树脂，由于 EVOH 树脂的分子结构中存在着羟基，EVOH 具有亲水性和吸湿性，当吸附湿气后，气体的阻隔性能会受到影响。可采用多层结构，如用聚烯烃等耐湿性树脂把 EVOH 树脂层包在中间，即可得到理想的包装材料。EVOH 树脂具有很强的耐油性、耐有机溶剂性和优异的阻气性能，同时具有很高的机械强度、弹性、表面硬度、耐磨性、热稳定性和耐气候性。EVOH 薄膜具有高光泽和低雾度，因而透明度高。

3）成形加工　EVOH 树脂可在传统加工设备上加工，适用于单层或多层薄膜挤出、片材和型材共挤出、共挤出吹塑、共挤出涂层及层压和注塑。在多层结构中 EVOH 作为阻隔层有三种加工方法：①共挤出成形，EVOH 同聚烯烃或聚酰胺共挤出复合；②EVOH 薄膜层压到其他基材上，或用其他材料作涂层；③用 EVOH 树脂作各种基材或单层容器的涂层。

4）用途

① 阻隔性包装材料　EVOH 树脂由于其优异的阻气性能，在包装领域得到了广泛的使用。它能明显延长食品的储藏时间，提高食品的保香性。EVOH 树脂用于所有硬性和软性包装领域，用来包装番茄酱、糖汁、奶制品、肉制品、蔬菜及果汁、饮料类。除此之外，EVOH 树脂还可用于非食品包装，如化学品、溶剂、保健产品、医药产品、化妆品及电子类产品等。另外，当纸包装材料与 EVOH 共聚物组合在一起就成了高阻隔材料而可应用于食品保鲜包装。

② 纺织材料　EVOH 树脂适用于各种纤维织物的热熔黏合和涂层，由于它对纤维具有优越的黏结性能和耐水洗性，特别适用于服装加工制造方面。

③ 医用材料　EVOH 树脂可以用于制造医用选择性渗透膜。

④ 尼龙改性剂　尼龙以其独特的强韧、耐热、耐磨及耐化学腐蚀而著称，广泛应用在机械、汽车、电子等领域。但它的吸水性大，长期暴露吸湿后，力学性能下降很多，尺寸稳定性和电性能变差，在很大程度上限制了它的使用。采用吸水率极低的聚烯烃与尼龙共混，开发出性能更好的改性材料一直是塑料界开发的课题。尼龙很难直接与聚烯烃结合在一起，采用 EVOH 作为相容剂，可以得到具有高阻隔性、耐化学性、耐高低温和良好的力学性能的高分子“合金”材料，因而具有广泛的用途。

⑤ 聚乙烯改性剂　聚乙烯是最常使用的通用型塑料，具有极好的柔软性，热加工性能，但其强度较差，使用尼龙和 EVOH 对其改性后，可以大大提高它的机械强度、弹性、表面硬度、耐磨性和耐气候性，并且还可有强的抗静电性。

编写：彭少贤（湖北工业大学）

第 7 章　塑料常用助剂

1　填充剂

1.1　分类及特点

1.1.1　填充剂的分类

填充剂品种和分类方法繁多，有如下几种。

1）根据来源分为矿物、植物和合成填充剂三类。

2）根据形状分为粒状、片状、纤维状、中空微球状、植物状填充剂。

3）根据使用目的和作用效果分为增量型、增强型填充剂。

4）根据化学组成的分类，见表 2.7-1。

表 2.7-1　填充剂按化学组成分类表

无机填充剂	有机填充剂	
	天然有机物	合成纤维及微珠
金属粉：铝、铜、铁、铅等粉末 二氧化硅质：白炭黑、石英、硅藻土等 硅酸盐：云母、黏土、玻璃粉、实心和空心玻璃微球、石棉、滑石、正长石等 碳酸盐：轻质碳酸钙、重质碳酸钙、白垩、石灰石等 亚硫酸盐：亚硫酸钙 碳：石墨、炭黑 其他：二硫化钼、水泥、矿渣、烟道灰等	①植物型：棉绒、黄麻、亚麻、木粉、壳粉等 ②动物型：蚕丝	①纤维状：人造丝、维尼纶、尼龙、醋酸纤维素、氟树脂、丙烯酸酯、碳纤维等 ②酚醛微珠及其他合成微球或微珠

1.1.2　填充剂的特点

填充剂的作用分为两种：一种是活性填充剂的增强作用；另一种是非活性（惰性）填充剂的增量作用。增量剂可提高塑料制品的密度、弹性模量、抗压强度、抗弯强度和尺寸稳定性，降低收缩率，减小材料的力学性能对温度的依赖性；活性填充剂不仅能充量，而且起增强作用，可提高制品的弹性模量、抗张强度、断裂伸长率、抗压强度、抗剪强度、热变形温度，减少制品收缩率，改进蠕变行为或提高弯曲蠕变模量，降低负荷下的黏弹屈服，提高抗拉冲击强度等。

1.2　填充剂的表面处理

1）偶联剂处理　用偶联剂处理无机填充剂是目前最广泛的一种方法。常用偶联剂包括：钛酸酯类、硅烷类、铝酸酯类、锆酸酯类、硼酸酯类及磷酸酯类等。偶联剂分子链两端分别带有与无机填充剂和有机高分子链相作用的官能团，可把无机填充剂与高分子结合起来，提高界面结合力和复合材料性能。

2）表面活性剂处理　用于处理无机填充剂的表面活性剂有硬脂酸、硬脂酸盐、酯以及酰胺等。表面活性剂分子的一端带有极性基团，能吸附或包覆在无机填充剂表面，另一端则为亲油性基团，使填充剂能均匀分散到树脂中且形成稳定体系，避免凝聚现象，降低体系黏度。

3）表面接枝及包覆处理　在无机填充剂表面接枝一些与聚合物有较好相容性的物质，或用与聚合物有较好相容性的低聚物或大分子包覆无机填充剂，来改善聚合物与无机填充剂之间的结合力。

4）其他方法　采用紫外线、红外线和等离子体处理无机填充剂表面，提高填充剂的活性，增强与树脂基材的结合力，从而减少团聚，改善其分散性。其中等离子体处理效果较好，报道最多。

根据具体情况，也可将上述几种方法并用，组成复合处理剂来改善无机填充剂的表面性能，效果更好。

1.3　应用及举例

1.3.1　填充剂的特性

填充剂的结构和性能差异很大，实际操作中必须了解其特性，才能正确选择，合理使用，填充剂的主要特性如下。

1）吸油性和吸树脂性　填充剂本身对增塑剂有一定量的吸收，要保证制品的柔软性和伸长率，添加填充剂的树脂体系比不加填充剂的树脂体系的增塑剂用量大。测试方法：按照国标 GB1712—79 进行，即将 100 g 填充剂量置于离心试管中，加入待测增塑剂混成稀糊状，经充分离心后，用吸管和滤纸吸去滤饼表面的增塑剂，随后称重即可得每百克填充剂所吸收的增塑剂克数或毫升数。

吸树脂量是决定液态树脂允许填充剂用量的重要参数。通常测定方法是把待测填充剂 1～5 g 置于玻璃板上，然后用滴定管将液态树脂滴下并混合均匀。当其完全成为油腻子状、并能用小铲将其卷成螺旋状时作为终点，然后按下式进行计算：

吸树脂量/［mL/（100 g）］ = 树脂用量（mL）/待测填充剂的质量（g）×100

填充剂的吸油量和吸树脂量与其粒径、形状、有无吸附性和表面处理情况有关，每一种填充剂大致都有一固定值。表 2.7-2 为部分填充剂的吸油量和吸树脂量。

表 2.7-2　部分填充剂的吸油量和吸树脂量

填充剂名称	吸油量 DOP/mL·(100 g)$^{-1}$	吸树脂量/mL·(100 g)$^{-1}$	
		烯丙基系不饱和聚酯	苯乙烯系不饱和聚酯
硫酸钡	16	28	31
沉降碳酸钙	36	32	36
重质碳酸钙	36	30	34
硅灰石	31～32		
石棉	30	69	37
白炭黑	42		
高岭土（陶土）	66	49	48
硅藻土	148	112	112
黏土	46	54	73
滑石粉	33	46	72
白云石	33		
云母	79	85	60

续表 2.7-2

填充剂名称	吸油量 DOP/mL·(100 g)$^{-1}$	吸树脂量/mL·(100 g)$^{-1}$	
		烯丙基系不饱和聚酯	苯乙烯系不饱和聚酯
铝矾土		73	69
玻璃粉		47	15
石膏		32	37
硅胶		210	196

2）悬浊性　在不饱和聚酯手工铺叠成形过程中，为改变配料的流动性和其他性能，需在树汁里配合少量填充剂，填充剂应均匀悬浮在液态树脂中。悬浊特性与树脂分子量和pH值、填充剂粒度、形态、相对密度等有密切关系。一般微细片状结构、相对密度低的填充剂易制成稳定的悬浊液。

3）黏度　对于不饱和聚酯树脂和PVC增塑溶胶而言，随着填充剂用量增加，体系黏度增大，其黏度增加程度与填充剂品种有关。如PVC增塑溶胶中用膨润土和硅胶，不饱和聚酯树脂中用硅胶、黏土、玻璃粉等作为增黏剂都十分有效；环氧树脂除硅胶外，铝矾土、石棉粉被用作黏度调节填充剂。

4）吸附性　通常填充剂对其他助剂有一定的吸附性，因而对树脂硬化有不利影响，如炭黑和硅胶能吸附固化剂和促进剂而推迟树脂固化。影响程度与填充剂的pH值和含水量有关。这种吸附性对酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂等热固性树脂十分重要。

5）电性能　填充剂对塑料的高频特性、耐电压和绝缘性等电特性影响很大。含金属杂质或水分的填充剂可明显降低塑料的电绝缘性；煅烧陶土和云母则能大大提高其绝缘性；而重质或轻质碳酸钙则对电性能基本无影响。

6）其他特性　填充剂的其他特性包括尺寸稳定性、耐磨耗性、阻燃性、热传导性、力学性能、耐热性、耐化学性、耐溶剂性和耐酸性等。

1.3.2 填充剂的选择

由于填充物种类繁多，作用机理又不大相同，选用时需考虑以下因素。

1）化学稳定性好　不影响聚合物原有的物理、力学性能。

2）与树脂的分散混合性好　不影响加工性（即使填充剂成本低，但加工性不好，也会使制品的成本增高）。

3）吸油量和吸树脂量不宜过大。

4）制品因弯曲、拉伸所致泛白现象小。

5）价廉且来源丰富，各批次间质量波动小（天然物质更应注意这一点）。

1.3.3 应用实例

（1）硬质聚氯乙烯

硬质PVC中填充剂用量不能过多，因为添加填充剂的硬制品的力学强度明显下降而影响使用要求。一般在硬板、硬管中，填充剂主要为硫酸钡、碳酸钙和钛白，其用量通常为5～10份。金红石型TiO_2可改善PVC加工性能，并能提高冲击强度，且兼具着色剂功能，一般用10份左右，不能超过30份。

（2）软质聚氯乙烯

软质PVC中填充剂以轻质碳酸钙为主，其他有白艳华、硫酸钡和钛白粉等。对有电性能要求的电缆料，用煅烧陶土。软质PVC添加填充剂后，一般会出现下列情况：①相对密度增加；②抗拉强度、撕裂强度、断裂伸长率降低；③柔韧性降低；④耐磨耗性下降；⑤吸水性增加；⑥难燃性提高；⑦热膨胀减小。

（3）聚氯乙烯糊

糊状PVC配料用填充剂的目的主要有两点：①调节PVC糊的流动性，使其具有适当的黏度促进塑性凝胶的形成；②降低成本。因此，在糊塑料中常使用微细SiO_2和膨润土等，有时也用碳酸钙作为增量剂。添加填充剂的PVC糊黏度增加的程度受填充剂种类、粒径大小、形状、表面化学性质、吸油值以及树脂牌号等因素影响。通常碳酸钙和黏土堆体系黏度的影响较小，而微细硅胶、硅酸盐则对糊树脂有强烈增黏作用。

（4）实例

1）白泥填充PVC耐候波纹板配方　表2.7-3列出白泥填充PVC耐候波纹板的配方、加工条件和制品性能。

表 2.7-3　白泥填充 PVC 耐候波纹板配方、加工条件和制品性能

组成	用量/份
PVC	100
白泥①	20
复合稳定剂	8
润滑剂	1
增塑剂	2.5
加工条件	**数值**
挤出温度/℃	145～160
口模温度/℃	160～185
螺杆转速/r·min^{-1}	20
制品性能②③	**数值**
光照前	
抗张强度/MPa	49
断裂伸长率/%	300
光照后	
抗张强度/MPa	49
断裂伸长率/%	0.8×300

① 白泥为高岭土矿经粉碎、过300目筛而得。
② 碳棒弧光灯照射4 280 h前后性能比较。
③ 普通PVC，照射600 h后，抗张强度降低50%，断裂伸长率降低80%。

2）PVC软板配方　表2.7-4为PVC软板配方实例。

表 2.7-4　PVC 软板配方实例

组成/份	配方1	配方2	配方3
PVC树脂 XS-3	100	100	100
DBP	18	28	20
DOP	5	5	20
烷基磺酸苯酯	12		
氯化石蜡	5	5	
癸二酸二辛酯			6
三盐基性硫酸铅	4	5	4
硬脂酸钡	2	2	0.6
硬脂酸铅			1
石蜡	0.2	0.5	0.5
碳酸钙	1.5	7	5

3）改性聚丙烯填充母料的应用　配方见表2.7-5。

表2.7-5　改性聚丙烯填充母料配方

组成/份	配方1	配方2	配方3
聚丙烯（粉料 MIF1.5）		100	100
聚丙烯（2401）	100		100
碳酸钙		66.7	30
无规聚丙烯	132.5		
OL-T591	6	1	
NDZ-101	0.5		
硬脂酸钙		0.3	0.5
硬脂酸锌	0.7		
抗氧剂 CA			1
抗氧剂 1010	0.3	0.1	
助抗氧剂 DLTP		2.5~3	

4）钙塑材料配方　见表2.7-6。

表2.7-6　钙塑材料配方

组成/份	配比
碳酸钙	100
HDPE	90
EVA	10
过氧化二异丙苯	0.8~1
硬脂酸	2
抗氧剂 1010	0.2

1.4　填料分述

填料，即惰性填料，一般只起增量作用，常用品种如下。

1.4.1　碳酸盐

主要包括碳酸钙、碳酸镁和碳酸钡等。

（1）碳酸钙（$CaCO_3$）

碳酸钙是最具代表的碳酸盐，含碳酸钙的天然矿物很多，主要源于海洋沉积岩，可分为白垩、石灰石和大理石三类。根据加工方法和性能，可分为重质、轻质、活性和超微细碳酸钙四种，贝壳的主要成分为碳酸钙，经风化粉碎后也可用作塑料填料，俗称“胡粉”。

1）重质碳酸钙　即天然碳酸钙经机械粉碎而得。按其粉碎方法又分为干式重质碳酸钙（俗称双飞粉）和湿式重质碳酸钙（俗称水应石粉）。干法是将石灰石用冲击式粉碎机粉碎后，用空气流分级机分成适当粒度；湿法是用轮碾机等机械加水粉碎，最后用水流将粒度分级。塑料使用的重质碳酸钙主要是干法制得。

2）轻质碳酸钙　通常是指用化学法生产的沉降碳酸钙，即将石灰石燃烧分解、水化、碳化、干燥、筛选而得，产品通常称轻质碳酸钙或沉淀碳酸钙。

3）活性碳酸钙　为改善碳酸钙在塑料中的分散性、增强性及其他性能，用各种有机表面活性剂或偶联剂处理其粒子表面，以增加对聚合物的亲和力。经表面处理过的碳酸钙称活性碳酸钙或胶体碳酸钙（俗称白艳华）。

4）超微细碳酸钙　采用“双喷工艺”（喷雾碳化和喷雾干燥）生产的超细碳酸钙，即“奥特钙”的平均粒径为0.03~0.07 μm，经活化处理后，对塑料抗冲击改性作用巨大。

性质　碳酸钙为无味、无嗅的白色粉末，不溶于水和醇，在空气中有轻微吸潮性，灼烧至800℃或在酸液中分解为氧化钙和二氧化碳，表2.7-7列出各种碳酸钙的基本性能，表2.7-8和表2.7-9为轻质碳酸钙和活性碳酸钙的一般质量标准。

表2.7-7　各种碳酸钙的基本性能

名称	性状	平均粒径 /μm	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	折射率	洛氏硬度	吸油值 $/mL\cdot(100\ g)^{-1}$
重质碳酸钙	无规白色粉末	3~5	2.7~2.9	1.65	3	5~15（双飞粉）8~25（水应石粉）
轻质碳酸钙	呈纺锤形、棒状和针状	1~3	2.1~2.9	1.65	3	20~65
活性碳酸钙	白色微细粉末	1~3	1.99~2.01			23~56

表2.7-8　轻质碳酸钙的一般质量标准

性能	一级品	二级品
碳酸钙含量/%	≥98.2	≥97
水分/%	≤0.30	≤0.40
盐酸不溶物/%	≤0.10	≤0.20
铁、锰含量/%	≤0.20	≤0.30
游离碱（以 CaO 计）/%	≤0.10	≤0.15
120目筛余物/%	0	01
沉降体积$/mL\cdot g^{-1}$	3.0	2.8

用途　碳酸钙是塑料中使用最广泛的填料之一，无色无味，价格低廉，来源丰富，密度较小，除具有增量作用外，还有改善加工性能和制品性能的功效，主要用于聚氯乙烯，既可用于板材、管材等硬质品，也可用于电线包皮、人造革等软质品，可提高制品的色泽稳定性；用于聚氯乙烯糊时，可作为黏度调节剂；与聚氯乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂复合可制造钙塑材料。但碳酸钙吸油值较高，吸增塑剂的量较大，在软质聚氯乙烯中的分散均匀性较差，含量多时，会降低压出制品的表面光滑性。与白炭黑并用，可提高分散均匀性。

表2.7-9　活性碳酸钙的一般质量标准

性　能	指　标
平均粒径/μm	0.03~0.08
氮吸附比表面积$/m^2\cdot g^{-1}$	30~87
吸油值$/mL\cdot(100\ g)^{-1}$	23~56
表观体积$/mL\cdot g^{-1}$	4~1.7
pH值	8.3~9.0
灼烧碱量/%	44~46
水分/%	<1.0
氧化钙含量/%	52~54
铁、铝氧化物含量/%	0.2

（2）碳酸镁（$MgCO_3$）

碳酸镁为白色疏松无定形粉末，无毒无味，在空气中稳定，微溶于水，在水中呈弱碱性，350℃分解放出 H_2O 及 CO_2 生成 MgO。碳酸镁易溶于酸，相对密度约1.43，平均粒

径75 μm，可以从如湖水、海水、含镁矿物（白云石、菱镁矿、水镁石等）及工业废料（膨泥等）中制得，具有绝热、耐高温等特点，可作为塑料的高温填料。

(3) 碳酸钡（$BaCO_3$）

碳酸钡是重要的无机化工产品，有粉状、粒状和特殊用途的高纯三种。制备方法有碳化法、毒重石法和复分解法。

粉状碳酸钡表观密度小，流动性差，易黏附；颗粒化的碳酸钡克服了上述缺点；高纯碳酸钡是用其他钡盐，如氯化钡、硝酸钡等经过精制，与碳酸铵反应，再经过滤、洗涤、干燥、脱铁制得，粒径约1 μm，纯度可达99.9%。

碳酸钡有较强的X射线、α射线屏蔽能力，所以大量用于电子工业。

(4) 白云石

白云石是一种由变性的钙和镁生成的双碳酸盐，$CaMg(CO_3)_2$ 含量达98%~99%。粉末白云石在热塑性塑料中的应用范围和粉末碳酸钙相同。白云石的特点是优良的可润滑性、分散性、对油和增塑剂中等吸收能力以及白度高等。但在水中的溶解度高于碳酸钙，耐候性较差。对机器的磨蚀性也远高于碳酸钙。

1.4.2 硫酸盐

(1) 硫酸钙（$CaSO_4$）

硫酸钙，又名石膏。作为塑料填料的有天然产石膏（$CaSO_4·2H_2O$）、硬石膏（$CaSO_4$）和化学沉降硫酸钙（$CaSO_4·2H_2O$ 或 $CaSO_4$）等品种。含2个结晶水的硫酸钙是不溶于碱的稳定化合物，在120~130℃失水而成半结晶水的石膏，更高温度焙烧则失去全部结晶水成为无水石膏，半结晶水的石膏能与水反应很快固化，无水石膏则不能与水反应，表2.7-10为硫酸钙的一般性质。

表2.7-10 硫酸钙的一般性质

性能	天然石膏	无水石膏	
		天然产	沉淀法制
外观	白色结晶	白色结晶	白色结晶
硫酸钙含量/%	79.3	98~99	99
结晶水含量/%	20.10	—	—
密度/$g·cm^{-3}$	2.36	2.95	2.95
粒径范围/μm	1~40	0.5~30	0.2~10
平均粒径/μm	4.0	2.0	1.0

塑料填料主要是无结晶水的硫酸钙，近年又有纤维硫酸钙，密度2.3 g/cm^3，呈棒状或短晶须状，白度高，无毒无味，对塑料有增强作用，可用于与食品接触的塑料制品中。

硫酸钙可提高制品的尺寸稳定性，降低成本，"钙塑材料"就是硫酸钙或亚硫酸钙等无机填料与PVC、PE、PP等树脂的复合材料。

(2) 硫酸钡（$BaSO_4$）

硫酸钡，又名沉淀硫酸钡、重晶石粉。天然原料为重晶石，有两种制法：①将天然矿石（重晶石）经粉碎、水洗、干燥后制得，产品称为重晶石粉，粒子较粗（平均粒径15 μm，多在2~25 μm之间），杂质也较多（纯度最高达95%）；②将重晶石粉与碳加热还原生成可溶性硫化钡，再与硫酸或硫酸钠作用生成沉淀硫酸钡。产品粒子细（粒径0.2~5 μm），白度高（纯度≥98%），适于作塑料的填料。

硫酸钡为白色或灰色粉末，无毒，相对密度4.3~4.6，折射率1.70，洛氏硬度3，pH值6.5~7.0，不溶于水和酸，无化学活性。作为塑料用填料和着色剂，可提高制品的耐化学腐蚀性和耐热性（在人造革制品中特别适用，可保持制品良好的光泽和色调）；硫酸钡具有阻隔X射线的能力，添加到塑料中，可减小制品的X射线透过率（适合制造不透X射线、高表观密度的泡沫塑料，抗高能辐射材料和隔音材料）；也可用于与食品接触的制品；硫酸钡相对密度较大，可用于调节制品的相对密度。

(3) 亚硫酸钙（$CaSO_3·1/2H_2O$）

亚硫酸钙为白色片状、针状、颗粒状，相对密度2.59，粒径1~3 μm，以结晶八角状、锥状为优。主要用于PE为原料的钙塑材料。

1.4.3 硅酸盐

(1) 高岭土（$Al_2O_3·SiO_2·nH_2O$）

高岭土，又名黏土、白土、陶土和瓷土，为黏土矿物的总称，是以含水硅酸铝为主要成分的硅酸盐之一。在我国藏量丰富，山东、湖南、江西、江苏、安徽、广东等省均有此矿，除大量用于陶瓷工业外，也是橡胶和塑料工业质优价廉的填充剂。

高岭土呈层状结构，即二氧化硅层间夹以氢氧化铝、氢氧化镁等。其粒子结晶呈薄六角板状体，多水高岭土结晶呈中空管状和针状等。我国苏州地区所产典型高岭土性能见表2.7-11。

表2.7-11 苏州高岭土、滑石粉和白云母的基本性能

组成与性能	苏州高岭土	滑石粉	白云母
二氧化硅/%	40~50	58~62	35.57
三氧化二铝/%	40~30	0.5~5	36.72
三氧化二铁/%	1.2~2.0	0.3~5	0.95
锰×10^3/%	4.5~7	28~31	
氧化镁/%			0.33
氧化亚铁/%			1.28
氧化钙/%			0.21
氧化钠/%			0.62
氧化钾/%			8.81
氟/%		4.5~6	0.15
灼烧减量/%	11~12		5.05
加热减量/%	1.5		
筛余物/%		(300目) <1.0	100~325目
二苯胍吸着率/%	6~12		
沉淀体积/%	3~40		
相对密度	2.5~2.6	2.7~2.8	2.8~3.2
pH值	5~8		8.5
折射率	1.56	7.5~9.5	1.59
水分/%		<0.5	
白度/%		65~92	
吸油值/mL·$(100\ g)^{-1}$			35~70

高岭土可分为水合级、层离级、煅烧级和表面处理级几类。

1) 水合高岭土即天然高岭土，可通过水洗或风选加工而得。水合高岭土游离水<1%，且残渣含量低。

2) 层离级高岭土也是由水洗方法加工而得，其片状晶体被机械分开，长宽比较大，有利于提高复合材料的模量和阻隔性能。

3) 煅烧高岭土是通过热处理，从晶体中除去结合水，有利于提高填充制品的光学性能、耐磨强度、电阻、亮度和惰性。由于热处理过程中有些粒子被熔化在一起，形成疏松或多孔无规结构，粒径0.8~2.0 μm，游离水含量约0.5%，有利于对水敏感的塑料。

4) 表面处理级高岭土，即表面经活化处理的高岭土，通过活化处理，使高岭土与树脂间产生亲和力，改善复合性能。表面处理剂可以是硬脂酸、钛酸酯、锆酸酯、铝酸酯和

硅烷偶联剂等。其中硅烷偶联剂常含巯基、氨基和乙烯基官能团。

塑料中应用最广泛的是煅烧陶土，可提高制品的电气绝缘性，但煅烧温度影响塑料的电性能。

（2）滑石粉（$3MgO\cdot4SiO_2\cdot H_2O$）

滑石粉为白色或浅黄色镁硅酸盐片状结晶，化学性质不活泼，有滑腻感；主要成分是水合镁硅酸盐，随产地不同而组成各异，基本性能见表2.7-11。

滑石粉作为聚氯乙烯、聚丙烯、尼龙、ABS等塑料填料，可提高制品刚性、尺寸稳定性、抗高温蠕变性；减小物料与成形机械和模具的磨损；提高制品的耐电压性能；也可作为聚丙烯塑料的结晶成核剂；多用于耐酸、耐碱、耐热及绝缘制品中。若用量过多，制品的焊接性变坏。

（3）云母粉

云母的组成相当复杂，是铝、钾、镁、铁等金属的硅酸盐化合物，有不同色泽，塑料中常用的有白云母和金云母。白云母（又名硬质云母），色泽亮白，主要成分为铝硅酸钾盐［KAl_2（$AlSi_3O_{10}$）$(OH)_2$］，可用作电气绝缘材料。

金云母［铝硅酸钾镁盐 KMg_3（$AlSi_3O_{10}$）$(OH)_2$］ 又名镁云母、软质云母，为黄色至深棕色，相对密度2.75～2.90，主要用于发电机整流垫片。此外，还有红云母、黑云母等，是开采这些天然云母矿后剩下的碎片、粉末等，经加工、分级、过筛，可作为塑料填充剂使用。

表2.7-11为苏州高岭土、滑石粉和白云母的基本性能。

云母具有优良的耐热性、耐酸碱性和电绝缘性，可作为尼龙、苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS树脂的填料使用，提高制品的耐热性、电绝缘性以及尺寸稳定性。

（4）硅酸钙

硅酸钙，又名硅灰石，主要组成为β型偏硅酸钙（β-$CaSiO_3$），结构为针状、棒状和各种形态粒子的混合物。

硅灰石的针状结晶长径比为15:1，相对密度约2.8，洛氏硬度4.5～5.0，化学性质稳定，电绝缘性好，来源广泛（我国江西、湖南、河北、福建和吉林都有丰富的硅灰石矿产资源），折射率约1.62，与PVC混合料相近，是PVC透明或半透明制品的理想填料。也可作为环氧树脂、酚醛树脂、PE、PP、PA等的填充剂，比碳酸钙成本低，吸油值低，加工性能良好，耐腐蚀，收缩变形小，且有增强效果，用偶联剂处理后再添加，效果更好。

（5）石棉（$3MgO\cdot SiO_2\cdot 2H_2O$）

石棉为白色至灰白色纤维状物质，理论组成为：MgO 43.46%，SiO_2 43.5%，H_2O 13.04%；折射率1.50～1.57，相对密度2.4～2.6，熔点1 500℃，可长期耐500℃，短期耐700℃。化学性质稳定，耐碱性强，耐酸性差，绝电、绝热性能好。

在塑料工业中，常用温石棉，其天然产品长度约2.5 cm，直径0.025～0.035 μm，工业应用时需磨短。纤维有细软丝状和粗糙状之分，粗糙状纤维不可弯曲，研磨时容易折断，细软丝状则可弯曲，不易折断，强度大，塑料工业中应用广泛。

（6）硅酸盐微珠

1）实心玻璃微珠 玻璃粉末通过火焰抛光法或熔体喷射法制备的表面光滑的微小实心球，相对密度2.48，折射率1.51，洛氏硬度5.5，既可用于尼龙、聚苯乙烯、ABS树脂、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯等各种热塑性塑料，又可用于环氧树脂、不饱和聚酯、蜜胺等各种热固性塑料，用量为20%～40%。玻璃微珠填充塑料制品具有如下特点：①由于微球光滑圆整，各向同性，无尖锐边角，不易产生应力集中现象，可有效防止应力开裂；②表面积小，对填充体系的流动性影响小，可以提高填充量；③对成形机械的损伤和磨耗小；④线膨胀系数很小，可有效减小制品收缩，提高制品尺寸稳定性；⑤具有良好的热稳定性和化学稳定性；⑥透明性好，可用于制造透明、半透明制品以及光反射制品；⑦可与玻璃纤维并用降低成本和体系黏度，提高熔体流动性，改善纤维分散性。

但玻璃微珠具有吸水性，对其表面进行包覆，可避免由于吸水导致团聚；另外还需使用偶联剂以提高对树脂的黏合性。

2）空玻璃微珠 又名中空微球或空心微球，由玻璃构成，为单孔或结构复杂的多孔中空薄壁小球，粒径10～300 μm，壁厚1～4 μm，相对密度0.08～0.64。作为塑料填充剂和改性剂，中空玻璃微珠具有独特性能：①质量轻，在发展轻质结构材料方面具有其他材料无可比拟的优势；②具有绝缘、消音、无毒、难燃、防霉等宝贵性质；③热导率低，熔点高，化学惰性、介电性能好；④流动性好，易加工成形。可用于各种热塑性塑料和热固性塑料，但不能用注塑或挤出法成形。

除中空玻璃微珠外，还有其他无机中空微球、有机中空微球和金属微球等。无机中空微球主要原料为：玻璃、氧化铝、氧化镁、氧化锆、二氧化硅、陶瓷、碳、硼酸盐、磷酸盐多聚体、飞灰以及其他天然矿物材料；有机中空微球的原料有天然有机物，如大豆蛋白、纤维素衍生物、天然胶乳、藻朊酸盐等；合成有机材料如酚醛树脂、脲醛树脂、聚乙烯醇、聚乙烯、聚苯乙烯、环氧树脂、聚氨酯等；金属微球由金属材质如钨等构成。

（7）透闪石［$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$］

透闪石是一种具有双链状结构的硅酸盐矿物，其结晶形态可分为针状、纤维状、长柱状，长径比24:1，化学组成为：SiO_2 56%，MgO 28%，CaO 13%，结晶水2.5%，密度2.7 g/cm^3，比表面积2 m^2/g。

透闪石的线膨胀系数小，含铁量低，作为PP、PVC的填料，可提高抗弯强度，其他性能变化不大，一般使用粒度大于400目。

（8）其他含硅化合物

其他含硅化合物包括白炭黑、硅藻土、石英、硅石等。

1）白炭黑（SiO_2） 又名二氧化硅、微粒硅胶、胶体二氧化硅、水合二氧化硅。外观为白色或无色的无定形微细粉末，不溶于水及一般酸，可溶于氢氟酸及苛性碱，有吸潮性，高温不分解，比表面积很大，具有类似炭黑的补强作用，电绝缘性能好，无毒无臭，无氧化性，无腐蚀性，不燃烧，相对密度2.0～2.6，熔点1 750℃，折射率1.46，粒径及含水量随制法不同而异。沉淀法白炭黑由硅酸钠与盐酸作用而成，粒径为20～40 μm，含水量10%～14%；气相法白炭黑由四氯化硅高温水解而得，粒径10～25 μm，含水量小于2%。

白炭黑广泛用作塑料和橡胶工业的补强性填充剂，其补强效果仅次于炭黑；还可作为合成革的消光剂，或用白炭黑制成涂料，涂于塑料制品表面，减少光反射，增加散射，起消光作用。另外气相法白炭黑具有表面亲水的特点，可提供增稠、触变和悬浮作用，在不饱和聚酯、聚氯乙烯增塑糊、环氧树脂等溶液中应用。

2）硅藻土 是由硅藻的硅质细胞壁组成的一种化学沉积岩，呈白色、浅黄色或浅灰色粉状，相对密度1.90～2.35，不溶于酸（氢氟酸除外），溶于强碱。硅藻含量可达70%～90%，主要矿物成分为蛋白石（又名欧泊），是天然的二氧化硅胶凝体（$SiO_2\cdot nH_2O$），常含有碳酸盐和黏土物质。质轻、软、多孔，孔隙度为90%左右，吸附能力很强，能吸附自身质量1.5～4.0倍的水。本品可作为聚烯烃的防

止粘连剂，用于轻质、隔音、隔热、隔电的建筑用塑料复合材料，缺点是吸油量较大。

3）石英　石英是分布很广的一种人造岩，三方晶系。常呈六方柱和六方双锥形晶体，并呈晶簇和晶区，无解理、贝壳断口，晶面有玻璃光泽，有透明、半透明或不透明几种。相对密度 2.60～2.66，洛氏硬度 7，塑料填料为石英粉。

4）硅石　硅石在自然界中分布很广，呈白色或无色，相对密度 2.2～2.6，比表面积 200 m^2/g，硅石的耐热、耐化学品性能很好，热膨胀系数低，电绝缘性能好。

1.4.4　金属和金属氧化物

（1）金属粉

金属粉由熔融金属喷雾或金属碎片、箔片机械粉碎制取。添加目的是使塑料有金属色泽，提高导电性、导热性、抗静电性、刚性、硬度、耐热性及屏蔽射线能力等，塑料常用金属粉有铁粉、锌粉、黄铜粉、铝粉、银粉、镁粉、不锈钢粉等，一般要求粒度在 300 目以上，添加量 5%～50%。

铝粉、锌粉和铜粉可用于刹车装置和离合器，提高耐磨性；铜粉或铜的氧化物粉末作为固体涂料，可提高耐腐蚀性；铝粉填充环氧树脂（灰色）、铁粉填充环氧树脂（黑色）做成胶黏剂，可在水泥上黏结金属器件；铅粉、铁粉、铁纤维填充轻质 PVC，乙烯-醋酸乙烯共聚物可制作隔音塑料制品；铅、铋、钡、锡粉末填充塑料制品后，具有遮蔽射线功能，铅粉填充物还有防振性能。

一般金属复合物的密度、硬度、热导率增加，而抗拉强度、抗冲强度、热膨胀系数、体积电阻、介电强度等性能降低。

（2）金属氧化物

金属氧化物主要包括氧化铝、氢氧化铝、氧化铍、氧化铁、氧化铅、二氧化钛、氧化锌、氧化镁和氧化锆，性能如下。

1）氧化铝（Al_2O_3）　又名矾土，由三种铝土矿经化学处理制得。

① 用热苛性苏打沥滤，随后依靠水合氧化铝的水解作用而沉淀，然后水解物经洗涤、过滤、煅烧，得到无水氧化铝；

② 从煤矿废水中得到，即把废水中的硫酸铝还原为氧化铝。

③ 还可以一种称为刚玉的天然矿石形式存在，不纯的天然品种为刚砂、红宝石和蓝宝石。

2）二氧化钛（TiO_2）　又名钛白、钛白粉，是一种白色颜料，同时可作为塑料填充剂，粉中含二氧化钛约 97%，具有优良的光学性能及物理、化学稳定性，无毒无味，平均粒径 0.1 μm。根据晶型分为金红石型、锐钛型和板钛型。工业上常用前两种。

金红石型二氧化钛相对密度 4.26，折射率 2，洛氏硬度 6～7，吸油值 20～30 mL/（100 g），耐光性非常强。作为塑料填充剂，效果较好，能使光反射率增大，保护高分子材料内层免受紫外线的破坏，起到光屏蔽剂作用。可作为白色颜料，提高制品的白度，也可与其他填充剂并用，提高材料的寿命。此外，还可提高制品的刚度、硬度、耐磨性。锐钛型二氧化钛相对密度 3.84，折射率 2.55，耐光性较差，适宜作室内用制品的添加剂。

其他金属氧化物的基本性能见表 2.7-12。

表 2.7-12　金属氧化物的基本性能

名称	结构式	性状	密度 /g·cm^{-3}	熔点/℃	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /GPa	硬度（洛氏）	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}	溶解性	特性及用途
氧化铝	Al_2O_3	白色粉末，球状或片状	3.4～4.0	2 030	55～103	103～359		5.5～8.0	难溶于无机酸和强碱	改善聚合物的介电性和导电性，降低线胀系数，增加化学惰性，提高硬度和耐磨性
氧化铍	BeO	白色无定形粉末	2.86～3.02	2 530～2 570		310	9	8.0～8.4	不溶于水，溶于强酸和强碱	不损坏原有电性能，增加导电性而提高散热
氧化铁 红色	Fe_2O_3	紧密的暗红色粉末或块	5.12～5.24	1 565			5～6		不溶于水、醇、醚，溶于酸	作填料或颜料，用于电子工业，增进制品的高温稳定性，γ 型氧化铁与 PP 混合导致高密度、硬质、高模量复合材料
黑色	Fe_3O_4	黑红或蓝色粉末	5.18	1 538			5.5～6.5			用于电子工业的磁性油墨和铁酸盐中
氧化铅 氧化亚铅	PbO	黄色粉末	9.53	888			2		不溶于水，溶于酸或碱	用于高密度复合材料的制备
氧化高铅	Pb_3O_4	浅红色粉末	8.32～9.16	500～530 分解			2		不溶于水，部分溶于酸	耐辐射性好，主要用于 X 射线设备的防护
氧化镁	MgO	白色粉末	3.6（可变）	2 800（沸点 3 600）		83		11	不溶于水，溶于酸或铵盐	与 PP 复合，可提高材料韧度、硬度、抗蠕变能力等

续表 2.7-12

名称	结构式	性状	密度 /g·cm^{-3}	熔点/℃	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /GPa	硬度（洛氏）	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	溶解性	特性及用途
二氧化钛	TiO_2	白色粉末	3.8	1 560		83 ~ 103	5 ~ 6	7.5	不溶于水和稀酸，溶于热 H_2SO_4 和碱	可作为颜料、遮光剂，提高制品的稳定性、耐热性和刚性
氧化锌	ZnO	白色粉末	5.47	1 957			4.5		不溶于水，溶于酸或碱	可作为填料或硫化促进剂，还可改善 PP 的耐候性，提高硬度、热稳定性和导电性
氧化锆	ZrO_2	白色或黄色无定形粉末	5.73	2 600			6.5		室温不溶于水和大多数酸和碱，可溶于硝酸、热盐酸、氢氟酸和硫酸	与 PP 复合，制备硬质、高模量复合材料，聚酯的促进剂

1.4.5 无机氧化物和氢氧化物

无机氧化物和氢氧化物的基本性能和用途见表 2.7-13。

表 2.7-13 无机氧化物和氢氧化物

名称、结构	性状	莫氏硬度	密度 /g·cm^{-3}	熔点/℃	溶解性	来源	对聚合物性能的影响
二硫化钼（MoS_2）[又名硫化钼、硫化（正）钼、辉钼矿]	黑色有光泽的粉末	1 ~ 1.5	4.80	1 185	不溶于水，溶于王水和浓硫酸	由天然钼矿石、辉钼矿提纯；硫或硫化氢与三氧化钼的反应制取	摩擦系数 0.02 ~ 0.06，作为内润滑剂，减少机械磨损，降低摩擦系数，改进加工性，增加弹性模量。拉伸强度和挠曲强度
硫化锌（ZnS）	黄色到白色粉末	3.5	a 型（来自纤维锌矿）3.98，b 型（来自闪锌矿）4.10	b 型在 1 020℃转变为 a 型，两种均在 1 180℃升华	不溶于水，溶于酸	由天然闪锌矿、纤维锌矿或将硫化氢通入锌盐溶液中制取	生产有色的模塑粉
钛酸钡（$BaTiO_2\cdot 2BaO\cdot 3TiO_2$）	微灰到浅黄色粉末或黄色立方和八面体结晶		5.91 ~ 5.95	1 400 ~ 1 430	不溶于水和醇，微溶于稀酸，溶于浓硫酸和浓氢氟酸	由钛酸酐和碳酸钡的熔凝制取	介电常数（25℃）1 000 ~ 10 000，损耗因子（25℃，60 Hz）0.056，加入环氧树脂中，制备介电损耗低、介电性能稳定的浇铸制品或改善复合物的介电常数

1.4.6 其他矿物填料

除上述各种物质外，还有许多矿物残渣可作为塑料填料。

1）赤泥　氧化铝厂废渣，随原料工艺条件不同，赤泥的性质、结构也不同。除可作为廉价填料外，还起红色颜料、热稳定剂、光屏蔽剂作用，可提高制品耐老化性。

2）斜发沸石粉　天然沸石的一种，主要成分为 SiO_2、Al_2O_3、CaO 等，是一种热稳定和化学稳定性好、密度小的网状硅酸盐，颗粒表面呈多孔状、不规则絮状结构，用于价格低廉的以塑代木制品中。

3）油页岩灰　人造油工厂废渣，主要成分为 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、MgO 等，棕色或黑色粉末，具有一定增塑作用，使薄膜制品柔软光滑，户外使用性能也较好。

此外，膨胀珍珠岩粉、粉煤灰（热电厂废渣，颜色较差）、稀土尾矿粉、红泥粉（炼铜厂废渣）、白泥（造纸厂废渣）、碱泥（苛化法制碱废渣，主要成分为 $CaCO_3$）、硼泥及水泥在一定条件下，都可作为塑料的廉价填料。

1.4.7 碳

1）炭黑　炭黑是一种特殊形式的碳，以液态或气态碳氢化合物为原料，在空气不足的条件下经部分燃烧或热分解而得。主要成分为碳，含有少量氢和氧，是具有“准石墨晶体”结构和胶体粒径范围的黑色粉状物质。炭黑种类繁多，塑料工业常用天然气槽黑和混气槽黑两种，性能指标见表 2.7-14。

表 2.7-14 炭黑的基本性能

性 能	天然气槽黑	混气槽黑
性状	黑色粉状物	黑色粉状物
平均粒径/μm	0.023~0.03	0.028~0.036
比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	130~160	80~110
吸油值/mL·$(100\ g)^{-1}$	95~125	90~120
pH 值	3.5~5	2.9~4
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.85	1.8
挥发性/%	4.0~5.0	5~8
氢/%	0.60~0.75	0.80~1.29
氧/%	2.9~3.5	2.74~5.88

炭黑表面较粗糙，在空气中易吸潮，使填充塑料硬度和刚性提高，但加工时的流动性恶化，冲击强度下降。在交联聚乙烯中可大量使用以提高制品耐寒性和耐老化性，且抗张强度和伸长率不下降，粒子较大的炭黑效果较好。另外，在某些塑料中添加1%~3%的炭黑（细粒子），可提高热变形温度、硬度、尺寸稳定性等。聚氯乙烯等塑料中添加导电炭黑、超导电炉黑或乙炔炭黑等，可降低表面电阻，增加导电性，产生抗静电效果。炭黑对紫外线有很大的遮蔽效应，可作为聚乙烯、聚丙烯等塑料的紫外线稳定剂。此外，炭黑可作为塑料的着色剂和抗静电剂使用。

2）石墨　石墨可作为热塑性塑料的自润滑性填充剂，润滑作用取决于石墨的结构、纯度和粒度。适当选择石墨粉种类和用量，可与绝大多数热塑性塑料均匀混合进行挤出，所得复合材料的摩擦系数很低（略高于含有机硅或聚四氟乙烯的复合材料）。石墨含量较高时（30%），可降低加工收缩性。将石墨与矿质填料配合增强无定形热塑性塑料，可得到理想的材料，主要用于要求材料接触水时有自润滑性、精度高领域，例如在水中连续运转，并承受摩擦的水表等部件。

3）碳化硅（SiC）　碳化硅由熔炉中将碳和二氧化硅砂加热熔融制得。蓝黑虹彩结晶粉末，相对密度3.217，洛氏硬度9，分解湿度2 210℃，熔点2 700℃，不溶于水和醇，溶于熔融碱，可提高制品的耐磨性。

4）硅铝炭黑　硅铝炭黑呈黑色粉状物，主要成分为 SiO_2 40%~50%、Al_2O_3 20%~30%、C 20%~30%（类炭黑物），粒径为0.5~2 μm，相对密度2.1~2.4，比表面积12~50 m^2/g，由煤矸石经粉碎、筛选、热处理等而得。由于硅铝炭黑为有机和无机混合物，且带油性，故易与塑料和橡胶混合，吸油值低，大量填充后，制品性能良好。

1.4.8 天然有机物

1）木粉　木粉一般要求呈针状或纤维状结构的松树、杨树等软质木材除去树皮，树节后经机械粉碎，研磨而得，粒度为80目，相对密度1.0~1.35，可作为酚醛树脂、脲醛树脂、蜜胺树脂和聚氯乙烯等塑料的填料，具有质轻、补强作用。填充量在20%以下、成形加工温度过高时，易使木粉"烧伤变焦"。

2）果壳粉　花生壳、核桃壳、椰子壳、稻壳、杏壳等果壳，经粉碎过筛（约100目）可作为价廉的填料使用。这类果壳有较多的木质素和角质，具有良好的流动性和光泽。

3）淀粉　淀粉分为玉米淀粉、红薯淀粉、土豆淀粉、谷类淀粉等，在显微镜下呈球状或椭球状。是近年发展很快的可降解性有机填料。用时先将淀粉制成母料（淀粉50%，其他为载体、分散剂等），然后加入PP、PE或PS中，作包装薄膜或降解塑料制品。

另外，各种棉、麻和纤维素、木质素、碎纸经加工都可作为塑料填料。

1.5 增强剂

增强剂是复合材料产品中必不可少的一种增强材料，加入到塑料制品中能明显提高制品的力学性能及热学性能。增强剂一般为纤维状物质或织物，或高纵横比的填料。典型的增强纤维如石棉、玻璃、合成材料纤维（聚酰胺、聚乙烯醇、线性聚酯、聚碳酸酯等）、植物纤维（黄麻、剑麻、棉纤维等）、碳纤维、石墨纤维、陶瓷纤维以及各种晶须。

一般在树脂中配以适量的增强纤维，能使复合材料的力学性能如冲击强度、弹性模量、耐疲劳性、耐蠕变性、刚性得到成倍提高；同时可使制品的尺寸稳定性提高、收缩率降低、热变形减小，因此增强复合材料得到广泛的应用。理论上增强制品的性能随着纤维填充量成比例地增加，但实际上这种比例关系只适合一定范围，当纤维用量超过70%时，由于树脂量过少，不能有效黏合纤维，复合材料强度反而下降。另外，纤维含量对复合材料的加工性、熔体流动性影响很大，故一般热塑性塑料中增强纤维的含量为10%~30%。

1.5.1 无机纤维

（1）玻璃纤维

玻璃纤维，简称玻纤，是将熔融玻璃通过喷丝孔并以极高的速率拉伸而得到的连续长纤维（直径约5~13 μm），许多物理和化学性能与玻璃完全相同，但强度远大于玻璃，是最常用的塑料增强剂。由玻璃纤维及其制品增强的塑料，称为玻璃纤维增强塑料或玻璃钢。作为增强材料使用的玻璃纤维及制品有多种，可以从不同角度分类，按照化学成分可分为如下几种。

1）E-玻璃纤维　无碱或低碱玻璃纤维，碱金属氧化物含量0.5%~0.7%为无碱玻璃纤维；碱金属氧化物含量<2%，为低碱玻璃纤维；电绝缘性能、强度和化学稳定性优良，是玻璃钢最重要的增强材料。

2）A-玻璃纤维　有碱或中碱玻璃纤维，碱金属氧化物含量6%~12%，因其含碱量较高，电绝缘性能差，但化学稳定性和强度较好，可作为对电性能和强度要求不高的玻璃钢增强材料；高碱玻璃纤维，含碱量>15%，可用作低级玻璃钢增强材料。

有碱和中碱玻璃纤维的资源广，成本低，耐酸性好，强度约为无碱玻璃纤维的80%~90%，但遇水有风化作用，强度下降，因此作增强材料时需采用无碱玻璃纤维。

3）S-玻璃纤维　高强玻璃纤维，由纯镁硅铝三元组成，纤维抗拉强度高达4 900 MPa，弹性模量为 9×10^4 MPa，耐热性较高，成形温度也较高。为了降低纺丝温度，常采用硼硅酸盐体系，抗拉强度为4 400 MPa，弹性模量为 7.4×10^4 MPa。

4）M-玻璃纤维　高弹玻璃纤维，含氧化铍或其他化合物的镁硅铝玻璃纤维。其中M-纤维（Ⅰ）的抗拉强度为3 000 MPa，弹性模量为 1.15×10^5 MPa；由于BeO有毒，常选用M-纤维（Ⅱ）作为增强材料，弹性模量为 1.26×10^5 MPa，但拉伸时需在特殊的坩埚中进行。

玻璃纤维的外形是极为光滑的圆柱体，与树脂粘接不好，使用前需对其表面进行处理（常用各种偶联剂处理）。玻璃纤维的相对密度2.4~2.7，耐热温度约300℃（超过此温度，强度急剧下降），热导率约3.6 kJ/（m·h·℃）（良好绝热性），化学稳定性好。用于各种热固性树脂制备玻璃钢，主要品种有：聚酯玻璃钢、环氧玻璃钢、酚醛及醇酸树脂玻璃钢；也可以用于各种热塑性塑料的增强，如聚酰胺、聚碳酸酯、ABS、聚甲醛、聚苯醚、聚砜、氟树脂及其他通用塑料。可较大程度地提高复合材料的力学性能和尺寸稳定性。

5）石英纤维　用二氧化硅含量99.95%石英棒在2 000

~2 100℃熔化拉成，直径一般为 10 ~ 100 μm，具有以下优点：软化温度高达 1 250℃（一般纤维为 550 ~ 850℃）；高温强度损失小，400℃热处理，强度无变化，加热到 1 000℃以上再冷却，强度降低 50%；20℃热膨胀系数为 5×10^{-7}/℃，1 200℃为 7×10^{-7}/℃，仅为玻璃的 1/20 ~ 1/10，因此石英纤维稳定性高，可承受温度骤变；高温下具有良好的电绝缘性能；化学稳定性好，在 100 ~ 200℃范围内，能耐浓酸侵蚀，但对碱或碱性盐抵抗能力较差；透光性能好。可用于机电产品、原子能反应堆、宇宙飞船、火箭、光电通讯等方面，但石英纤维制造困难，价格昂贵。

6）高硅氧纤维　二氧化硅含量在 95% 以上，耐热性接近石英纤维，但强度低，为提高强度，常与其他纤维混纺，其价格远低于石英纤维，因此广泛用于宇航、火箭等领域的复合材料。

7）C-玻璃纤维　这是一种含碱量较高的特种成分的纤维，耐化学腐蚀性特别优良，可用于耐腐蚀玻璃钢生产。

8）铝硅酸盐纤维　以高岭土、铝矾土等为原料经高温熔化而制成玻璃纤维，有长短两种。这种纤维的熔化温度是 1 760℃，最高使用温度为 1 260℃，主要用于原子能反应堆、喷气发动机、火箭等方面的耐热复合材料。

此外，开发了导电玻璃纤维、半导体玻璃纤维、低介电玻璃纤维、耐辐射玻璃纤维、空心玻璃纤维、生物降解玻璃纤维等新品种，例如空心纤维呈中空状，质轻，刚性好，弹性模量高，适合航空和航海用复合材料，与导电玻纤配合制造隐形飞机的机体；低介电玻璃纤维，在高频下介电系数低，介电损耗小，透波性好，性能随着温度和频率变化小，主要用于雷达、天线罩、反射面和固体电路；玻纤增强生物发泡材料既可用于农业播种，又可用于太空中收集陨石微粒或宇宙尘埃。

表 2.7-15 和表 2.7-16 分别为几种典型玻璃纤维的组成和玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）与金属的比强度（即强度与密度之比）。

表 2.7-15　几种玻璃纤维的组成

名称 \ 组成/%		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	B_2O_3	其他
A-纤维		67.3	7.0	9.5	4.2	12.0	—	—
E-纤维		53.5	15.3	16.3	4.5	<0.5	10.0	—
S-纤维	镁铝硅酸盐	65	25	—	10	—	—	—
	硼硅酸盐①	47.7	22.2	—	15.6	—	14.2	0.3
M-纤维	Ⅰ②	53.7	—	12.9	9.0	—	—	24.4
	Ⅱ③	28.2	3.9	15.1	10.9	—	—	41.9
石英纤维		99.95	—	—	—	—	—	0.05
高硅氧纤维④		>95	—	—	—	—	—	<5.0
C-纤维		65.0	4.0	14.0	3.0	9.0	5.0	—
铝硅酸盐纤维								
	短纤维	47.4	51.2	—	—	0.7	0.7	—
	长纤维⑤	45.3	51.3	—	—	—	—	3.4

① 其他 0.3% 为 Li_2O。

② 其他 24.4% 分别为：BeO 8.0%，ZrO_2 2.0%，TiO_2 7.9%，Li_2O 3.0%，CeO 3.0%，Fe_2O_3 0.5%。

③ 其他 41.9% 分别为：Li_2O 1.4%，ZrO_2 9.4%，TiO_2 15%，ThO_2 12.1%，MnO 4%。

④ 其他纤维 0.05%。

⑤ 其他 3.4% 为 ZrO_2。

（2）石棉纤维

石棉纤维系硅酸盐类纤维状物质是唯一的天然纤维状矿物，组成复杂，因产地不同而异。石棉纤维的类型有三十余种，但工业上使用最多的只有三种，即温石棉、青石棉和铁石棉。表 2.7-17 为三种石棉纤维的性能。

表 2.7-16　典型玻璃钢与金属的比强度

材料名称	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	拉伸强度 /MPa	比强度 /$MPa\cdot cm^3\cdot g^{-1}$
聚酯玻璃钢	1.8	290	160
环氧树脂玻璃钢	1.73	500	290
酚醛树脂玻璃钢	1.75	200	114
有机硅玻璃钢	1.60	179	112
邻苯二甲酸二烯丙酯树脂玻璃钢	1.65	360	220
高级合金钢	8.0	1 280	160
铸铁	7.4	240	32.4

表 2.7-17　石棉纤维的性能

性能	温石棉	青石棉	铁石棉
基本成分	水合硅酸铝	含水钠铁硅酸盐	镁铁硅酸盐
颜色	白、灰、绿、微黄	蓝	灰、微绿或棕
洛氏硬度	2.5 ~ 4.0	4.0	5.5 ~ 6.0
柔性	很柔软	较柔软	柔软
抗拉强度/MPa	551 ~ 689	689 ~ 3 445	110 ~ 1 172
耐酸性	差	好	好
相对密度	2.4 ~ 2.6	3.2 ~ 3.3	3.1 ~ 3.25
耐热性	好，高温发脆	差，高温熔化	好，高温发脆

石棉具有耐热、耐酸、耐磨和受潮变形小等特点。用于制造增强塑料的石棉纤维有纤蛇纹石棉、斜方角闪石棉和青石棉。

1）纤蛇纹石棉（又名温石棉）　化学组成为硅酸镁水合物：$3MgO\cdot2SiO_2\cdot2H_2O$。可纺性优良，抗张强度高，增强塑料用量最多。这种石棉含有较多的结晶水（约为 14%），所制成的增强塑料在外界快速升温时内部温度不发生变化，故在国防和航空有重要意义，缺点是耐酸、耐碱性差。

2）斜方八角闪石棉（又名蓝石棉）　强度和可纺性较纤蛇纹石棉差，但电性能和耐酸碱性能优越，用于耐化学腐蚀的管材、储槽以及电气边缘材料制品等。

3）青石棉　耐热性和可纺性较纤蛇纹石棉差，强度和化学稳定性较好，可用于化工设备。

石棉作为增强材料有多种形式，如短纤维、纱、粗纱、织物、带、毡及纸，既可用于酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂等热固性塑料的增强，制造火箭、航天烧蚀材料和耐热工程材料，提高制品的刚性、尺寸稳定性、高温蠕变性和耐腐蚀性；又可作为聚氯乙烯、聚丙烯、尼龙等热塑性塑料的增强，制造机动车、化工设备和电绝缘部件等。与玻璃纤维相比，石棉纤维吸湿小，有利于增强塑料制品的尺寸稳定性；摩擦系数小，操作过程中无磨损现象；一般不需进行表面处理。

石棉还可与玻璃纤维或其他纤维并用，取长补短，所得增强制品强度高、成本低、流动性可调、有助于玻璃纤维预混料成形、赋予制品平滑表面、降低应力开裂、改善耐候性和化学腐蚀性等。应注意的是，据报道石棉具有致癌性，使用受到限制。

（3）硼纤维

硼纤维系硼沉积于钨丝上的生成物，即将钨丝连续通过装有氯化硼和氢并加热到 1 160℃的反应室制取的带有钨丝芯的纤维，直径 43 ~ 120 μm，相对密度 2.62，熔点 2 050℃，抗拉强度 2 800 ~ 3 500 MPa，与玻璃纤维相当；弹性模量 (8.6 ~ 42) $\times10^4$ MPa，约为玻璃纤维的 5 倍；洛氏硬度 > 9，与金刚石相当。主要缺点是丝的直径大、刚性大、不易弯曲成所需形状，此外大气中高温易氧化，使强度下降，由于硬

度大，加工困难，价格昂贵。主要用于飞机发动机叶片、飞机机翼以及宇航烧蚀和其他结构的复合材料。

(4) 陶瓷纤维

陶瓷纤维增强塑料与玻璃纤维类似，具有优越的物理性能、力学性能（抗拉强度可达1 720 MPa）、耐高温性（长期使用温度达1 300℃）和耐腐蚀性，硬度和耐高温性能分别为玻璃纤维的4～6倍和2～3倍。

1.5.2 有机纤维

1）碳纤维　碳纤维是元素碳构成的一类纤维材料，由黏胶纤维、聚丙烯腈、木质素和特种沥青先在低温下氧化，然后在惰性气体中进行高温碳化和石墨化，并在氧化、碳化和石墨化过程中，对纤维施加应力，使分子定向排列，制取具有高强度和高模量的碳纤维或石墨纤维。根据碳化温度可分为三类：300～500℃得耐燃纤维；500～1 800℃为碳化纤维；2 000℃以上为石墨纤维。耐燃纤维是无定形结构，耐热温度可达200～300℃；碳化纤维为碳素结构（结晶与非晶共存），具有导电性；石墨纤维为结晶结构，耐热性和导电性高于前两种，且具润滑性。

工业制造碳-石墨纤维的主要原料是聚丙烯腈纤维和沥青，各种碳纤维的性能见表2.7-18。

表2.7-18　通用型和高性能型碳纤维的性能比较

性能	通用型	高性能型			
		高强度型		高模量型（石墨）	
		聚丙烯腈系	沥青系	聚丙烯腈系	沥青系
密度/g·cm^{-3}	1.6～1.7	1.74～1.82	1.98	1.85	2.02～2.05
直径/μm	10～12	7～9	9	7～9	8
拉伸强度/MPa	834～1 177	2 452～3 432	2 452	2 256～2 452	2 059
断裂伸长率/%	2.2～2.4	1.0～1.3	1.2	0.6	0.45
拉伸模量/GPa	29.4～49	196～254	206	343～392	373～510
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	1.7	～0.7	—	～1.2	—
体积电阻率/×10^{8}Ω·cm	5.5～15	1.6	—	0.8	—

虽然沥青制得的高模量石墨纤维的含碳量（98.8%）比丙烯腈制备得碳纤维含碳量高（90.0%），模量也高，但与树脂的黏附性差，所得增强塑料的抗压强度和层间抗剪强度远低于聚丙烯腈碳纤维，应用受到限制。

目前碳纤维可用于各种热固性塑料和热塑性塑料如酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、ABS树脂、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、聚缩醛、聚烯烃等的增强，填充量10%～40%。碳纤维增强塑料具有高强度、高弹性、优良的耐蠕变性、尺寸稳定性、耐热性、耐磨性、耐疲劳性、减震性，主要用于宇宙飞船、航空、汽车、医疗器械，工业结构部件，体育器材、轻量化自行车等，但冲击强度低于玻璃纤维，且成本较高。

2）碳化硅纤维（有机/无机复合纤维）　碳化硅纤维是新型增强用纤维，制造方法与硼纤维相似，由聚二甲基硅烷和聚碳硅烷经纺丝后，在真空和惰性环境中于1 200～1 500℃高温烧成。直径约100 μm，抗拉强度1 800～2 800 MPa，弹性模量（4.4～4.6）×10^5 MPa，相对密度3.5，耐热性较硼纤维好，即在1 200℃使用时，强度仍可保持2/3，良好的化学稳定性和热传导性，与树脂的黏合性能较好，用于航空、宇宙飞船等尖端领域。

3）碳化硼纤维（有机/无机复合纤维）　碳化硼纤维是又名碳芯硼纤维，由硼沉积在碳上制取，直径约100 μm，相对密度2.63，抗拉强度2 730 MPa，弹性模量4.2×10^5 MPa，加热至2 200℃，强度只少许下降，主要用于航空、航天等尖端领域。

4）木材纤维、麻纤维　木材纤维来源于木材。木材分布广，价格低廉，易于机械加工，是层压材料很早采用的增强材料之一。木材表观密度小（0.5～1.3），抗拉强度70～130 MPa，比强度高，与钢材接近，常用于酚醛树脂和脲醛树脂的层压制品或胶合板。缺点是吸湿、可燃、易腐朽且各向异性。

麻纤维由黄麻、苎麻、亚麻、大麻等植物制得，增强塑料制品的强度较玻璃纤维小，但其相对密度小、来源丰富、成本低、成形容易，可用于制造船艇和汽车壳体等大型制件。我国出产的苎麻、黄麻、亚麻、大麻很多，原料颇为丰富，值得重视。

1.5.3 合成纤维

合成纤维中可作为增强用的主要有聚酰胺、聚乙烯、聚酯、聚丙烯腈、聚四氟乙烯等，除芳香族聚酰胺力学强度大于玻璃纤维外，其余纤维的强度都不如玻璃纤维。合成纤维的密度小，具有良好的柔韧性，可以单独使用，也可与玻璃纤维混合使用，以改善玻璃纤维、增强体系的流动性，现分述如下。

1）芳香族聚酰胺纤维　典型代表是聚对苯二甲酰对苯二胺，由对苯二酰氯和对苯二胺在*N*-甲基吡咯烷酮的氯化钙溶液中缩聚，尔后在100%硫酸溶液中纺丝而得。这种纤维具有高强度、高模量和耐高温特性，与环氧树脂复合，用于制造飞机部件、高压容器、火箭壳体、固体发动机壳体等。

2）脂肪族聚酰胺纤维　由二元酸与二元胺缩聚而成，包括尼龙-66、尼龙-6、尼龙-10、尼龙-11和尼龙-12等。主要用于聚氯乙烯的增强层（各种橡胶轮胎、传送皮带等）；制造绳索、钓鱼线、干燥设备的毛毡等；医药、食品和化学工业的过滤。

3）高强聚乙烯纤维　又名超高分子量聚乙烯纤维，相对密度0.97，抗张强度1.32～3.08 N/tex，模量52.8～176 g/d，断裂伸长率2.7%～6.0%。

高强聚乙烯纤维被誉为当今世界最强的纤维，可单独应用或与其他增强剂并用，制成复合材料的强度比为钢丝的10倍，远高于芳酰胺和碳纤维，质量仅为钢的1/8，对化学品和紫外线极为稳定，能漂浮在水面上，几乎不吸水，耐磨性也好。应用范围广泛，可作各种文体用品、工业容器、防护头盔、防弹服、火箭发动机套管等。

4）聚四氟乙烯纤维　根据制法可将聚四氟乙烯（PTFE）纤维分为载体纺丝、薄膜切割、原纤维化丝及微孔网状纤维等品种。由于它有众多的优点和用途，发展速度很快。

PTFE纤维的最大特点是高度防腐蚀，可耐高低温，摩擦系数低，可用于氯碱工业制隔膜、含氟阳离子交换膜，各种耐高低温、耐腐蚀过滤膜，动态密封材料和静态密封材料，防护服，各种人造器官等。

5）聚酯纤维　典型的高强度聚酯工业用纤维，由熔融缩聚→低黏度切片→固相缩聚→高黏度切片→纺丝→拉伸→定型→高强度PET工业用长丝。涤纶工业用长丝不同于衣用长丝，其特点是强度高、尺寸稳定、伸长小、耐疲劳性好，尤其在湿态时伸长率及强度与标准值一致并可在高温使用，主要用途是汽车和船用轮胎、胶带、消防水管带等的增强。

1.5.4 天然纤维

增强塑料中还采用木材、纸张、石棉、棉布、麻纤维等

天然材料作为增强物。

1）木材 木材机械强度较高，沿纤维方向抗张强度约为7～23 kPa（比垂直方向强度大20～40倍），表观相对密度0.5～1.3（所有木材相对密度为1.56左右），因此比强度较高，与钢材相近。缺点是：吸湿，可燃，能腐朽和各向异性，可用于酚醛树脂和脲醛树脂制造层压塑料或胶合板。木材分布广，价格便宜，便于机械加工，是层压制品增强材料之一。

2）纸张和纸板 纸张和纸板都是纤维素组成的短纤维结构的片状材料，纸张沿纸机方向的抗张强度比垂直方向大，且强度与湿度关系密切，过于干燥或潮湿，强度均下降。层压塑料常用牛皮纸、α-纤维素纸、布浆纸作为增强材料。牛皮纸属硫酸盐木浆，强度和韧性均较高；α-纤维素纸属亚硫酸盐木浆和苛性钠木浆，成本比牛皮纸高，用于制造表面光滑、电绝缘性能好、色泽鲜艳、加工性能好的层压塑料；布浆纸由破布经减压蒸煮、洗涤、漂白等过程制成，可用它制造强度高、吸湿性低的层压塑料。

3）石棉纤维 见1.5.1。

4）棉布 棉布具有较高的机械强度和均整性，它可以制成结构均匀的增强塑料，以板状层压塑料为最好。棉布由经纬纱按一定交织而成。

与玻璃布相同，棉布在交织形式上有平纹、斜纹和缎纹之分。各种形式对所制增强塑料性能的影响与前述玻璃纤维相同。

5）麻纤维 见1.5.2。

表2.7-19为几种纤维的性能比较。

表2.7-19 几种纤维的性能

名称	密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度 /GPa	比强度 /GPa·cm^3·g^{-1}	弹性模量 /GPa	比模量 /GPa·cm^3·g^{-1}
无碱玻璃纤维	2.55	3.17～3.51	1.24～1.38	66.6～72.6	26.1～28.5
尼龙	1.14	0.45～0.82	0.394～0.72	4.6	4.04
棉花	1.5～1.6	0.35	0.22～0.23	—	—
高强度合金	7.85	1.60	0.204	210	26.75
铝合金	2.8	0.42～0.46	0.15～0.16	72	25.7
硼纤维	2.62	2.80～3.50	1.1～1.34	86～420	32.8～160.3

1.5.5 纤维织物

1）纤维绳 由许多股纤维纱加捻绞紧而成，加捻可提高纤维面的抱合力，改善纤维的受力状况，利于纺织工序进行，但捻度过大时，不利于基体液的浸渍。因强度很高，多用于增强塑料内部。

2）无捻粗纱布/带 用玻璃纤维、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维或其他混杂纤维的无捻粗纱（直接无捻粗纱、合股无捻粗纱或膨化无捻粗纱）制成的布或带，织物类型有单向织物（以经向或纬向为主）和双向织物（经向和纬向基本平衡）。织纹有平纹、斜纹、缎纹三种，经处理后可用于船艇、板材、建筑、运输、风力涡轮机叶片、型材和游泳池等；成形方法有手糊、缠绕、拉挤、预浸渍、真空模塑、压塑、离心浇注、注塑和反应性模塑；可使制品的各种性能提高。

3）无捻粗纱 由许多股（10股、20股、40股、60股等）平行的连续纤维不加捻而合成的纤维丝束。一般缠绕在圆柱形纱管上出售。由于这种纱中的纤维仅在一个方向上排列，故单轴强度高，另外，由于未加捻，组织较疏松，易浸渍聚合物溶液，常用于缠绕高压容器和管道等。

4）短切纤维 将无捻粗纱或连续玻纤切成20～80 mm长的短纤维称短切纤维，主要用于制造模压用干混料或湿浆料、热塑性复合塑料等。

5）针织物 用100%玻璃纤维针织而成，用于增强酚醛树脂，制造形状复杂的制品，如安全帽、船艇和汽车零部件等，制品柔顺性好，制品表面强度高，各向几乎同性。

6）缝编织物 用细合成纤维纱将几层玻璃纱或其他无捻纱缝编而成，品种有双轴向、三轴向和四轴向织物，可替代无捻织物，无皱缩，可提供各向异性。用于船艇、板材、电线杆等制品的手糊，缠绕，预浸渍，拉挤，离心注塑等。

7）轴向黏结布 由双轴向、三轴向或四轴向的无捻粗纱（玻璃纤维、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维）层用聚苯乙烯溶液黏结而成，在黏结布上面还可以用粉末黏结或缝编一层玻璃纤维毡。用于船艇、板材、建筑、风力涡轮机叶片等的手糊，缠绕，压塑，预浸渍，拉挤，离心浇铸等成形。

8）纤维毡

① 短切纤维毡 将各种短切纤维无规则排布成一定厚度物，再用黏结剂黏紧而成有一定强度的毡，其强度虽不及无捻粗纱布，但生产简单，成本低，强度各向同性，适用于制造平面或曲率不大的制品的模压及手糊成形。

② 表面毡 用聚苯乙烯类可溶性胶黏剂，将定长纤维黏结成厚度为0.3～0.38 mm的毡称表面毡，这种毡易浸胶，覆盖性好，用于表面光滑制品的手糊成形。

③ 连续玻纤毡 在平行或交叉排列的连续纤维上，直接喷上黏结剂而成的片状材料，称连续玻纤毡。一般这种毡在抽丝时就喷了树脂，不需用浆料和处理，不经过编织过程，可避免纤维损伤和简化工艺，主要用于缠绕绝缘管和压制绝缘板。

④ 复合毡 制造方法有三种：用粉末胶黏剂把一层或多层无捻粗纱布与短切玻璃纤维黏结；用聚酯纤维细纱或玻璃纤维细纱把各层缝编结合；用针织方法把各层结合。形成的复合毡容易剪裁，无散丝，可成形厚制品，同时实现无捻纱布和短切厚丝毡的组合增强，用于船艇、型材、管道、罐体、板材的手糊，缠绕，预浸渍，拉挤和离心浇注成形。

⑤ 夹芯复合毡 在高变形的三维玻璃纤维芯材两侧缝合短切纤维制成，其成形性极好，是制造复杂性状复合材料的理想增强材料。用于汽车、船舶、重型卡车、建筑产品的压塑和真空模塑成形。

1.5.6 晶须

晶须是一种极细而又几乎接近完全晶体的物质，属单晶纤维，结构缺陷很少，力学强度非常高，等于邻近原子间力，晶须既有极高的弹性模量，又有一定的断裂伸长率，在已知纤维中强度最高，是近年发展较快的新型增强材料。

用于制造晶须的原料很多，如金属氧化物、氮化物、碳化物、石墨和有机化合物等，工业上应用较多的是氧化铝（蓝宝石）晶须及碳化硅晶须。晶须的制造方法通常是在高温炉中由晶须材料结晶生长，也可在溶液中由晶须材料经化学分解或电解生长而成。

1）钛酸钾晶须 即钛酸钾纤维，具有微细针状结构的白色粉末，直径0.2～0.5 μm，平均纤维长10～20 μm，洛氏硬度4，相对密度3.3，熔点1 300～1 350℃，一般用于增强聚酰胺-66、PPS树脂、聚甲醛等工程塑料，抗张强度和抗弯强度可提高1倍多，热变形温度提高0.8～2倍。

2）硫酸钙晶须 尺寸稳定性好，表面硬度低，对加工设备磨损较玻璃纤维小，可以提高增强塑料制品的表面光洁度、耐热性，增强效果好，用于聚四氟乙烯、聚丙烯、聚氨酯、ABS等塑料，也可以取代石棉用于摩擦材料。

3）碳酸钙晶须　外观、成分、含水量、pH 值均与轻质碳酸钙相似，相对密度略大（2.86），长径比约 20～30，可作为增强纤维增强聚酰胺-66，可同时提高复合材料的抗张强度、弯曲弹性模量和冲击强度，作为精密仪器部件。表 2.7-20 为 PP 中加入相同份数的碳酸钙晶须、滑石粉和玻璃纤维，对制品性能的影响；表 2.7-21 列出各种晶须的性能。

表 2.7-20　三种材料增强 PP 性能比较

材料＼性能	拉伸弹性模量/MPa	弯曲弹性模量/MPa	悬臂梁冲击强度/J/m^{-1}
纯 PP	0.321	1.42	35.1
碳酸钙晶须	0.582	3.90	68.5
滑石粉	0.431	2.67	47.7
玻璃纤维	0.610	4.07	58.9

表 2.7-21　各种晶须的性能

种类＼性能		密度/$g·cm^{-3}$	熔点/℃	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa
金属类	铬	7.20	1 765	9.1	245
	铜	8.92	1 083	3.0	126
	铁	7.83	1 537	13.3	203
	镍	8.98	1 455	3.9	217
无机类	氧化铝	3.9	2 080	14～28	710～2 500
	氧化铍	1.8	2 550	14～20	710
	碳化硼	2.5	2 450	7.1	460
	石墨	2.25	3 600	21	1 000
	氧化镁	3.6	2 800	25	320
	碳化硅（α 型）	3.15	2 310	7.1～35	490
	碳化硅（β 型）	3.15	2 310	7.1～35	710～1 060
	氮化硅	3.2	1 900	3.5～10.6	390
其他	钛酸钾	3.3	1 300～1 350	7.0	280

1.6　功能性填充剂

功能性填料可使制品获得本身原来没有的特殊性能，如导电性、导热性、导磁性、压电性、隔音性、阻燃性、脱湿性、光反射性、脱臭性、电磁波吸收性等。

1）导电填充剂　导电填充剂有各种金属粉末（最常用铝粉和青铜粉）、金属纤维、金属箔、碳纤维、导电炭黑、导电石墨、金属涂层的无机填料等。

2）磁性填充剂　各种类型的磁粉，主要有氧化铁粉、高铁酸钡、铁酸锶粉、钕/铁/硼复合磁粉、钐/钐/钴磁粉等，一般用量为 5%左右。

3）自润滑填充剂　这类填充剂有石墨、二硫化钼、滑石粉、玻璃微球、聚四氟乙烯塑料粉末、氮化硼等，另外硫化钨、硫化铅也可提高复合材料的自润滑性能。

4）压电填充剂　锆钛酸铅、钛酸钡、四水酒石酸钾钠、水晶等属压电填料，即复合材料在外力作用下产生或减少电荷，或改变电压时，物质的形变与电压成一定比例。

压电填料的粒度一般在 300 目以上，添加量为 50%左右。

5）光学填充剂

① 光反射性、散射性填料　二氧化钛、铝粉、中空玻璃微球、碳化钙等。

② 防紫外线填料　二氧化钛、氧化锌、氧化铁、炭黑等。

③ 防放射线填料　铅粉、硫酸铜等。

6）滞燃填充剂　滞燃填充剂有氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸锌、三氧化二铁、二硫化钼等。

2　增塑剂

2.1　分类及特点

常用增塑剂分类方法如下。

2.1.1　根据与树脂的相容性分类

1）主增塑剂　主增塑剂与树脂相容性良好，可以单独使用。

2）辅助增塑剂　为获得某些特殊性能（耐寒性、耐候性、电绝缘性能）而又不能单独使用的增塑剂称为辅助增塑剂。辅助增塑剂与树脂的相容性差，过量易渗出，常与主增塑剂配合使用。

3）增量增塑剂　价格便宜，与树脂相容性不好、不宜单独使用的增塑剂，如氯化石蜡、烷基苯、动物油类、植物油类、改性矿物油等，加入目的主要是部分替代价格较高的增塑剂，降低成本。

2.1.2　根据增塑方式分类

1）外增塑剂（添加型）　外增塑剂通常是高沸点的低分子化合物，添加到聚合物中，减小大分子间的作用力，增加聚合物的可塑性。

2）内增塑剂（反应型）　内增塑剂能够与聚合物通过嵌段、接枝等方法破坏大分子的规整性，减弱分子间作用力，达到增塑目的。由于增塑剂与聚合物之间进行化学反应，避免了增塑剂的渗出。

2.1.3　根据应用性能分类

不同增塑剂有不同的特性，有些品种不仅有增塑功能，而且还有其他的作用。

1）通用型增塑剂　加入后可达到一般增塑目的。

2）耐寒性增塑剂　使被增塑物在低温下仍有良好的韧度。主要有癸二酸二辛酯、己二酸二辛酯等。

3）耐热性增塑剂　使被增塑物的耐热性有所提高，主要是双季戊四醇酯、偏苯三酸酯等。

4）阻燃性增塑剂　改善被增塑物的易燃性。主要为磷酸酯类及含卤化合物（如氯化石蜡）等。

5）防毒（耐菌）性增塑剂　赋予被增塑物抵抗霉菌破坏能力，主要有磷酸酯类等。

6）无毒性增塑剂　毒性很小或无毒的增塑剂。如柠檬酸酯及环氧大豆油等。

7）耐候性增塑剂　能使被增塑物的耐光、耐射线等作用的能力有所提高。如环氧大豆油及环氧硬脂酸丁酯（或辛酯）等。

2.1.4　根据基本化学结构分类

是目前最普遍应用的分类方法，常用添加型增塑剂可分为如下几类：

1）邻苯二甲酸酯类；
2）单羧酸酯；
3）脂肪族二羧酸酯；
4）磷酸酯；
5）偏苯三酸酯；
6）柠檬酸酯；
7）磺酸酯和磺酰胺；
8）聚酯类；
9）醇、醚、酮；
10）松香酸酯；
11）环氧化合物；
12）辅助增塑剂和增量剂。

其他还有根据相对分子质量，把有明确的结构和低相对分子质量（多在 200、500）的简单化合物称做单体型增塑剂，而把平均分子量在 1 000 以上的线型聚合物称做聚合型

增塑剂。根据分子极性把增塑剂分为极性增塑剂和低极性或非极性增塑剂等。

2.2 应用及举例

2.2.1 增塑剂选用原则

1）与 PVC 树脂有良好的相容性；
2）增塑效率高；
3）耐寒性好；
4）电绝缘性好；
5）耐水、耐油及耐溶剂抽出性好；
6）迁移性小；
7）挥发性低；
8）增塑剂本身的热稳定性好；
9）某些制品要求阻燃；
10）增塑剂本身无色；
11）对制品的加工性好，易脱模；
12）价格适中。

实际应用时，还需考虑其他因素，如与其他助剂的配伍性、协同效应等。

2.2.2 实例

1）耐高温 PVC 软管　配方见表 2.7-22。

表 2.7-22　耐高温 PVC 软管配方

组　成	配　比
PVC（聚合度 1 300）	100
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	30
邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）	10
聚己二酸丙二醇酯（G50）	8
硬脂酸钡（BaSt）	1.5
硬脂酸铅（PbSt）	1

2）耐低温 PVC 软管　配方见表 2.7-23。

表 2.7-23　耐低温 PVC 软管配方

组　成	配比	组　成	配比
PVC（聚合度 1 300）	100	硬脂酸钡（BaSt）	1.6
癸二酸二辛酯（DOS）	40	硬脂酸镉（CdSt）	1
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	10	环氧硬脂酸辛酯（ED_3）	10
三盐基性硫酸铅	0.5	丁腈橡胶（NBR）	40
硬脂酸铅（PbSt）	2.4		

3）PVC 软泡沫塑料　配方见表 2.7-24。

表 2.7-24　PVC 软泡沫塑料配方

组　成	配比	组　成	配比
PVC	100	硬脂酸（HSt）	0.5
ELVALOY741①	10	环氧大豆油	10
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	45	钡镉复合稳定液	0.5
邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	15	$CaCO_3$	10
AC 发泡剂	2	亚磷酸盐螯合剂	0.5

① 为乙烯-醋酸乙烯酯-一氧化碳三元共聚物。

4）PVC 人造革　配方见表 2.7-25。

表 2.7-25　PVC 人造革配方

组　成	配　比
PVC 乳液	100
苯甲酸脂肪酸二甘醇酯（PFE）	80
Ba/Zn 复合稳定剂	2
AC 发泡剂	3
氧化锌	1
硬脂酸	0.4

2.3 使用建议

对增塑剂的使用主要考虑卫生、环境、试验、影响因素等。

2.3.1 增塑剂的毒性

表 2.7-26 为主要增塑剂的急性毒性数据。

表 2.7-26　主要增塑剂的急性毒性 LD_{50}

增塑剂名称	实验动物及投施法	LD_{50} /$g\cdot kg^{-1}$
1）邻苯二甲酸酯		
邻苯二甲酸二甲酯	小鼠腹膜内	1.38
邻苯二甲酸二乙酯	小鼠腹膜内	2.83
邻苯二甲酸二丁酯	小鼠经口	4.0
	大鼠经口	8.0
邻苯二甲酸二异丁酯	小鼠腹膜内	4.50
邻苯二甲酸二癸酯	小鼠腹膜内	14.19
邻苯二甲酸二 79 酯（α－醇）	大鼠经口	＞20
	大鼠腹膜内	＞20
邻苯二甲酸二 79 酯（异构酸）	小鼠经口	19.3
	大鼠经口	19.3
邻苯二甲酸二异癸酯	大鼠经口	＞64
	兔经皮吸收	16.8
邻苯二甲酸二（十三酯）	大鼠经口	＞64 1.2
邻苯二甲酸二烯丙酯	小鼠经口	3.16
邻苯二甲酸二丁苄酯	小鼠腹膜内	4
	大鼠经口	12.6
	小鼠经口	
2）脂肪酸酯		
硬脂酸丁酯	大鼠经口	＞32
乙酰蓖麻油酸甲酯	小鼠经口	34.9
乙酰蓖麻油酸乙酯	小鼠经口	＞136
3）柠檬酸酯		
柠檬酸三乙酯	大鼠经口	7.0
	猫经口	7.0
乙酰柠檬酸三乙酯	大鼠经口	7.0
	猫经口	3.5
4）脂肪族二元酸酯		
己二酸二（2-乙基）己酯	大鼠经口	20.29
己二酸 79 酯	大鼠经口	＞20
	大鼠腹膜内	＞20
	小鼠经口	8～12
	小鼠腹膜内	＞20
己二酸二异癸酯	大鼠经口	20.5
	兔经皮吸收	8.41
壬二酸二（2-乙基）己酯	大鼠经口	8.72
	兔经皮吸收	20.0
5）环氧酯		
环氧大豆油	大鼠经口	22.5
	兔经皮吸收	＞20
环氧化妥尔油脂肪酸-2-乙基己酯	大鼠经口	22.6
	兔经皮吸收	＞20
9，10-环氧硬脂酸-2-乙基己酯（ED_3）	大鼠经口	30.8
EPS	大鼠经口	＞64
	兔经皮吸收	＞20
	小鼠经口	60.26
6）磷酸酯		
磷酸三乙酯	小鼠经口	1.5
磷酸三丁酯	大鼠经口	3.0
磷酸三丁氧基乙酯	小鼠经口	1.0
磷酸三（2-乙基己）酯	大鼠经口	37.8
磷酸三（四氢呋喃酯）	大鼠经口	6.2

2.3.2 增塑剂基本性能试验

1）相容性　相容性是增塑剂与树脂相互混合时的溶解能力，取决于增塑剂与树脂结构的相似性，结构相似则相容性好。相容性可用溶度参数（δ）和哈金斯（Huggins）参数表征。通常测定相容性的方法是将PVC溶于环己酮中，浓度为5 gPVC/100 mL环己酮，加入不同量的增塑剂，搅拌溶解后，在玻璃板上流延成一定厚度的薄膜，待干后，将薄膜放在一定温度和湿度下观察有无增塑剂析出现象，以求得增塑剂对100份PVC树脂最大相容极限。

2）塑化效率　即增塑效率，是增塑剂对聚合物增塑作用的贡献大小，根据将一定树脂的物理性能指标改变至规定值所需加入的增塑剂量确定，是塑料工业中为了比较各种增塑剂增塑性能优劣的术语。增塑剂用量越少，增塑效率越高，常以DOP作为基准。表2.7-27列举了若干常用增塑剂对PVC的增塑效率，所用物理性能指标是25℃，100%伸长率时弹性模量为6.94 MPa。

表2.7-27　若干常用增塑剂对PVC的增塑效率

增塑剂名称	等效用量/份[①]	效率比值	增塑剂名称	等效用量/份[①]	效率比值
癸二酸二丁酯（DBS）	49.5	0.78	邻苯二甲酸二异辛酯（DIOP）	6.5	1.03
邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	54.0	0.85	石油磺酸苯酯（M-50）	73~76	1.15~1.20
环氧硬酯酸丁酯	58.0	0.91			
癸二酸二辛酯（DOS）	58.5	0.93	环氧化油	78	1.23
已二酸二辛酯（DOA）	59.9	0.94	磷酸三甲酚酯（TCP）	79.3	1.25
邻苯二甲酸二C_{7-9}酯（DAP）	61.2	0.97	磷酸三（二甲酚）酯（TXP）	83.1	1.31
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	63.5	1.00	已二酸二烯丙酯	85	1.34
			氯化石蜡（含氯53%）（PCl-53）	89	1.40

注：增塑剂（质量份）/100质量份PVC。

从表中可见，增塑效率从上而下递增。除弹性模量外，其他物理性能如硬度、玻璃化温度、低温脆化温度、回弹性等都可作为标准，但所用标准不同，效率比之不同。

3）增塑剂的低温性　PVC树脂中加入1%（摩尔分数）增塑剂所引起其玻璃化温度下降值，定义为增塑剂的低温效率值。可通过测试塑化物的脆化温度评价。

4）光热稳定性　光热稳定性是指增塑剂在光、热条件下，PVC不会引起氧化分解、变质的性能，这种性能既取决于PVC本身的稳定性能，同时也取决于各种配方的设计。烷基脂链多的增塑剂易氧化，故耐热性较差。

5）耐迁移性　耐迁移性是增塑剂从塑料制品内部向表面移动，再向相接触的物质由表到里的渗透现象。测试方法：将0.05 cm厚、5 cm×7.6 cm增塑后的PVC薄片，贴在硝化纤维素喷漆及亚麻油苯酸清漆涂膜的铁片上，在2.275 kPa压力作用下，经30天后，测定薄片的质量损失，可求出迁移量。

6）电绝缘性　通过测定增塑剂本身的体积电阻率和增塑制品的体积电阻率，了解增塑剂结构和纯度对制品电绝缘性能的影响。

7）阻燃性　可根据氧指数确定增塑剂的阻燃性，一般认为氧指数大于28的增塑剂具有阻燃性。

8）增塑剂的毒性　见表2.7-26。

2.3.3 增塑效率的影响因素

增塑剂的增塑效率受诸多因素的影响，如增塑剂分子结构、塑化时的黏度、被增塑树脂基材结构、其他助剂的品种及用量等，下面是增塑剂结构对增塑效率的影响：

1）分子量相同时，增塑剂分子内极性基团或环状结构越多，增塑效率越低；

2）同类增塑剂中，随着分子链上烷基长度的增加，增塑效率降低，如邻苯二甲酸酯类增塑剂，当烷基碳原子数为4左右时，增塑效率最高；

3）酯类增塑剂中的烷基部分被芳基取代，增塑效率降低；

4）将醚键引入酯类增塑剂，可提高增塑效率；

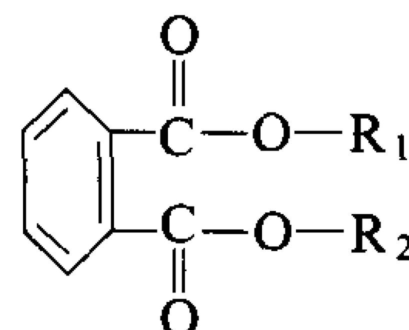
5）烷基或芳基中引入氯取代基，使增塑效率下降；

6）增塑剂效率与增塑剂本身的黏度有关，增塑剂等效用量随其黏度增加而增加。

2.4 增塑剂分述

2.4.1 邻苯二甲酸酯类

邻苯二甲酸酯是目前应用最广的一类主增塑剂。它具有色浅、无毒或低毒、多品种、电性能好、挥发性较小、耐低温等特点。其分子结构的通式如下：



R_1和R_2一般为C_1~C_{13}的烷基，也可以是环烷基、烷氧基、苯基、苄基等；二者可以相同，也可以不同，从而形成数量众多的邻苯二甲酸酯类增塑剂。在这类增塑剂中，最常用的有邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二异辛酯（DIOP）、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）、邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）等，其中DOP具有较好的综合性能，因而应用最广，在所用增塑剂中，其产量和用量均占第一位。表2.7-28为邻苯二甲酸酯类增塑剂的性能及主要用途。

表2.7-28　邻苯二甲酸酯类增塑剂的性能及主要用途

增塑剂名称及缩写	外观	相对分子质量	密度（25℃）/g·cm^{-3}	20℃黏度/mPa·s	溶解性	适用塑料	特　性
邻苯二甲酸二甲酯（DMP） $C_6H_4(COOCH_3)_2$	无色油状液体，微芳香味	194	1.189	12~15	溶于有机溶剂和烃类，不溶于水	CA、CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA	对CN溶解能力大，与纤维素酯类相容性好，光稳定性好；与PVC相容性差，易挥发

续表 2.7-28

增塑剂名称及缩写	外观	相对分子质量	密度(25℃)/g·cm^{-3}	20℃黏度/mPa.s	溶解性	适用塑料	特性
邻苯二甲酸二乙酯(DEP) $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	无色油状液体,微芳香味	222	1.121	10~12	溶于大多有机溶剂,不溶于水	CA、CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA	与DMP性能相似,挥发性略小
邻苯二甲酸二丁酯(DBP) $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	无色透明液体	278	1.040	19~20	溶于大多有机溶剂,不溶于水	CA、CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA、PS、PVC、VC/VAC	对CN溶解度高,是PVC和PVCA良好的凝胶剂。耐光、耐低温性好;在PVC糊中增稠,易挥发,只作PVC辅助增塑剂
邻苯二甲酸二戊酯(DAP) $C_6H_4(COOC_5H_{11})_2$	无色透明液体	306	1.02		溶于大多有机溶剂,不溶于水	CA、CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA、PS、PVC、VC/VAC	弹性、相容性好,耐候性好,抗张强度高
邻苯二甲酸二(2-乙基丁)酯(DIHP) $C_6H_4[COOCH_2CH(C_2H_5)_2]_2$	浅草黄色透明油状液体	334	1.01		溶于大多有机溶剂,不溶于水	CA、CAB、CAP等	增塑效率介于DBP和DOP之间,用于薄膜、人造革等
邻苯二甲酸二庚酯(DHP) $C_6H_4(COOC_7H_{15})_2$	无色透明油状液体	362	0.993		溶于甲苯、汽油、苯、煤油等	PVC	可作为主增塑剂,相容性好,加工润滑性好,增塑效率高,耐寒性好
邻苯二甲酸二己酯(DHXP) $C_6H_4(COOC_6H_{13})_2$	透明液体,芳香味	334	1.008	40~50	溶于大多有机溶剂,不溶于水	CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA、PS、PVC、VC/VAC	对CN有中等溶解能力,是PVC和PVCA良好的凝胶剂。较易挥发,通常只作PVC辅助增塑剂
邻苯二甲酸二(乙基己)酯(DOP) $C_6H_4[COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	无色油状液体,有特殊气味	390	0.986	74~76	溶于大多有机溶剂,微溶于乙二醇、甘油和一些胺类	CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA、PS、PVC、VC/VAC	PVC和PVAC标准的增塑剂,挥发性低,耐热、耐低温、耐水、高凝胶化能力和良好的电性能
邻苯二甲酸二正辛酯(DCP) $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	油状透明液体	390	0.977	40~45	溶于汽油、矿物油,微溶于干油、乙二醇,不溶水	CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA、PS、PVC、VC/V	凝胶化能力较DOP差,低温效果好,其他性能与DOP类似
邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP) $C_6H_4[COO(CH_2)_3CH(CH_3)CH(CH_3)_2]_2$	无色黏稠液体	390	0.986	155~175	溶于大多有机溶剂,难溶于乙二醇、甘油和一些胺类	CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA、PS、PVC、VC/VAC	增塑性能较DOP略差,电性能优良
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP) $C_6H_4[COOCH_2CH(CH_3)_2]_2$	无色透明液体	278	1.040	36.4		CAB、CAP、CN、PVAC、PMMA、PS、PVC、VC/VAC	性能与DBP类似,但不用于农膜中
邻苯二甲酸二异壬酯(DINP) $C_6H_4[COO(CH_2)_4CH(CH_3)CH(CH_3)_2]_2$	透明油状液体	418	0.972	160~165		CAB、PVAC、PS、PVC、VC/VAC	挥发性较DOP小,增塑作用较差,耐低温性能差,电性能好,其余性能与DOP类似

续表 2.7-28

增塑剂名称及缩写	外观	相对分子质量	密度(25℃)/g·cm^{-3}	20℃黏度/mPa.s	溶解性	适用塑料	特性
邻苯二甲酸二壬酯(DNP) $C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$	无色透明液体	418	0.968	78~120		CAB、CAP、CN、PVAC、PS、PVC、VC/VAC	挥发性小，迁移小，耐光、热、老化性好，耐水抽出较DOP好，增塑效率低于DOP
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP) $C_6H_4[COO(CH_2)_5CH(CH_3)CH(CH_3)_2]_2$	黏稠液体	446	0.969	115~130	溶于大多有机溶剂，微溶于乙二醇、甘油和一些胺类	CAB、PVC等	挥发性极低，耐热、电性能好，特别适合电缆专用料。增塑作用远比DOP差，需较高的凝胶化温度，在有高热应力时，需加双酚A
邻苯二甲酸二癸酯(DDP) $C_6H_4(COOC_{10}H_{21})_2$	无色透明低黏度液体	446	0.964	81~108		CN、乙烯基树脂	挥发性小，为DOP的1/4；迁移性小，耐抽出性好
邻苯二甲酸丁、癸酯(BDP) $C_6H_4<^{COOC_4H_9}_{COOC_{10}H_{21}}$	微具气味的液体	363	0.995	38	溶于大多有机溶剂，不溶于水	CAB、CAP、CN、乙烯基树脂等	可改善加工性，耐低温性和光、热稳定性好
邻苯二甲酸正辛、正癸酯 $C_6H_4<^{COOC_8H_{17}}_{COOC_{10}H_{21}}$	无色液体	418	0.970	140		CAB、CAP、CN、乙烯基树脂等	挥发性小，略有迁移，适合高温加工使用，耐寒性比DOP好
邻苯二甲酸乙基己基、癸酯 $C_6H_4<^{COOCH_2-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3CH_3}_{COOC_{10}H_{21}}$	无色液体	418	0.973		溶于大多有机溶剂，不溶于水	CAB、CAP、CN、乙烯基树脂等	挥发性小，略有迁移，适合高温加工使用，耐寒性比DOP好
邻苯二甲酸双十一酯(DUP) $C_6H_4(COOC_{11}H_{23})_2$		471	0.955	60		PVC、PS、PVAC、VC/VAC/CN等	低温柔软性好，用于高级人造革、电缆
邻苯二甲酸二异十三烷基酯(DITP) $C_6H_4(COOC_{11}H_{23})_2$		530	0.95	290~295		PVC等	凝胶化作用差，加工温度高，增塑作用低。增塑PVC具有高抗疲劳强度。电性能好，特别适合电缆专用料
邻苯二甲酸辛、十三酯 $C_6H_4<^{COOC_8H_{17}}_{COOC_{13}H_{27}}$	浅黄色油状液体	461	0.974			PVC	PVC的耐热增塑剂，长期挥发性为DOP的1/5，加工性能不如DOP
邻苯二甲酸癸、十三酯 $C_6H_4<^{COOC_{10}H_{21}}_{COOC_{13}H_{27}}$	无色液体	448	0.955		不溶于水	PVC	PVC的耐热增塑剂，长期挥发性为DOP的1/5，加工性能不如DOP
邻苯二甲酸丁、十四酯 $C_6H_4<^{COOC_4H_9}_{COOC_{14}H_{29}}$	浅黄色油状液体	419	0.983				初期挥发性较DOP差，但长期挥发性小，为DOP的1/3，加工性能不如DOP
邻苯二甲酸仲、异辛酯 $C_6H_4<^{COO-CH(CH_3)-C_6H_{13}}_{COOCH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9}$	浅黄色油状液体	390	0.96			PVC	DOP的代用品
邻苯二甲酸二环己酯(DCHP) $C_6H_4(COOC_6H_{11})_2$	白色结晶粉末	330	1.148		溶于大多有机溶剂，微溶于乙二醇、甘油和一些胺类	CAB、CAP、CN、PVAC、PVC等	在纤维素酯中增塑作用低，有利于热封；主要用于硬质PVC，耐汽油抽出性好

续表 2.7-28

增塑剂名称及缩写	外观	相对分子质量	密度(25℃)/g·cm^{-3}	20℃黏度/mPa.s	溶解性	适用塑料	特 性
邻苯二甲酸二甲基环己酯(DMCP) $C_6H_4(COOC_6H_{10}CH_3)_2$		358		145～155		CAB、CAP、CN、PVAC、PVC等	在纤维素酯中增塑作用低，有利于软片；主要用于硬质PVC，光稳定性好，低挥发性
邻苯二甲酸正丁环己酯 COO C_4H_9 C_6H_4 COO—⬡	无色透明液体	304	1.076	82	溶于大多有机溶剂，不溶于水	CAB、CAP、CN、乙烯基树脂等	可作为主增塑剂，挥发性、抽出性较DOP大，较DBP小
邻苯二甲酸二(甲氧基乙)酯(DMEP) $C_6H_4(COOC_2H_4-OCH_3)_2$		282	1.173	50～60		CA、CAB、CAP、CN、PVAC、PVC、VC/VAC等	特别适合纤维素酯生产塑料专用料或软片。挥发性较DBP低，耐水性较好，乃石油烃类，对PVC有特殊意义
邻苯二甲酸二(乙氧基乙)酯 $C_6H_4(COOC_2H_4-OC_2H_5)_2$	白色玻璃状固体	310	1.12		溶于各种有机溶剂，不溶于水	PVC、AN、VC/VAC等	涂料、人造革，提高耐油性
邻苯二甲酸二(丁氧基乙)酯(DBEP) $C_6H_4(COOC_2H_4-OC_4H_9)_2$	无色透明液体	366	1.063	42	溶于汽油、矿物油，微溶于干油等	CN、PVC	与DBP类似，但挥发性较小
邻苯二甲酸二苄酯 $C_6H_4(COOCH_2C_6H_5)_2$	浅黄色油状液体	346	1.17		溶于大多有机溶剂	PVC、CAB等	挥发性小，耐高温性好，低温柔性好
邻苯二甲酸丁苄酯(BBP) $COOC_4H_9$ C_6H_4 $COOCH_2C_6H_5$		312	1.121	50		PVC、CN、PS、PVAC、PMMA、VC/VAC/CAB等	PVC优良的凝胶剂，比DOP柔软性差，挥发性较DBP低，可用于发泡增塑PVC
邻苯二甲酸辛苄酯 COO $COOC_8H_{17}$ C_6H_4 COO—CH_2—⬡	透明油状液体	368	1.07	53		PVC	加工性好，主要用于PVC膜、板材、人造革等
邻苯二甲酸二苯酯 $C_6H_4(COOC_6H_5)_2$	结晶固体	318				CN、PVC、PVAC等	用于PVC泡沫材料的助剂
邻苯二甲酸 C_7～C_9 烷基酯，来自线形为主的醇类				约50		PVC	增塑作用较DOP强，挥发性较低，耐低温性好，耐水性好，电性能较差
邻苯二甲酸 C_7～C_9 烷基酯，来自线形为主的醇类				约75		PVC	增塑作用较DOP差，耐低温性好，耐水性好，耐老化性优越，电性能较差
邻苯二甲酸 C_6～C_8 正烷基酯				45		PVC	与DOP柔软性相当，耐低温性、热老化性好，降低PVC糊黏度，储存稳定性差
邻苯二甲酸 C_8～C_{10}正烷基酯				48		PVC	耐低温性好、特别是在老化后；其他性能与 C_6～C_8 相似
邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP) $C_6H_4(COOCH_2CH=CH_2)_2$		246				反应型增塑剂	内增塑涂料
对苯二甲酸二辛酯(DOTP) $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$		391				PVC	基本性能与DOP相似，挥发性小

2.4.2 单羧酸酯

脂肪族一元酸酯一般与 PVC 树脂的相容性较差且容易被油类抽出，只能作为辅助增塑剂用，常用的有油酸丁酯(BO)、油酸四氢糠醇酯（THFO)、硬脂酸丁酯、乙酰蓖麻酸甲酯（MAR）和月桂酸酯等。硬脂酸丁酯多用于润滑剂。常用单羧酸酯的基本性能见表 2.7-29。

表 2.7-29 单羧酸类增塑剂的基本性能

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
硬脂酸酯类 硬脂酸正丁酯（BS） $CH_3(CH_2)_{16}COOC_4H_9$	无色或浅黄色油状液体	341	0.855～0.862	8	1.441 8	溶于大多有机溶剂，微溶于水	CAB、CN、CAP、PS、VC/VAC、乙烯基树脂等	可与其他增塑剂等用，提高增塑效率
单硬脂酸甘油酯（GMS） $C_{17}H_{35}COOCH_2CHOHCH_2OH$	白色或浅黄色蜡状固体，熔点 56～58℃	359	0.970				CAB、CN、CAP 等	辅助增塑剂
硬脂酸-2-丁氧基乙酯 $CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2CHOC_4H_9$	透明油状液体	384	0.882	13.3	1.446	溶于大多有机溶剂，微溶于干油、乙二醇	CAB、CN、CAP、PS 等	可作上述树脂的主增塑剂，也可作 PVC 的辅助增塑剂，改善透明性、低温柔韧性和耐水性，但易被霉菌侵蚀
乙酰氧基硬脂酸丁酯 $CH_3COCH_2(CH_2)_{16}COOC_4H_9$	油状液体	398	0.918～0.922		1.448 0	不溶于水	PVC、VC 共聚物、CAB、CN、CAP 等	耐氧化性好，不迁移
单硬脂酸-1，2-丙二醇酯 $C_{17}H_{35}COOCH_2CHOHCH_3$	固体，熔点 37～39℃	343	0.93			不溶于水	CAB、CN、CAP 等	通用增塑剂
甘油三（乙酰氧基硬脂酸）酯	黏稠液体	1 066	0.955	180	1.459 5	不溶于水	PVC、VC/VAC、CAB、CN、CAP 等	挥发性极低，耐热性、耐氧化性、电性能、润滑性好，特别适合电线电缆制品
二硬脂酸二甘醇酯 $(C_{17}H_{35}COOCH_2CH_2)_2O$	白色固体熔点 48℃	639	0.96			不溶于水	CAB、CN、CAP 等	可作乙烯基树脂的润滑剂，不影响制品的印刷性能
5-氯硬脂酸甲酯（MPS） $ClC_{17}H_{35}COOCH_3$	浅黄色油状液体	471	1.19		1.495	溶于大多有机溶剂，不溶于水	PVC、PS、PMMA、VC/VAC、CAB、CN、CAP 等	可单独使用，挥发性小，迁移性小，耐油、水、热性好，阻燃性好，电性能、稳定性高，适合耐热电缆、耐油软管等
硬脂酸甲氧乙酯 $C_{17}H_{35}COOCH_2CH_2OCH_3$	无色油状液体	343	0.874～0.880	8.93	1.443	溶于大多有机溶剂，不溶于水、甘油	CN、CAP 等	耐水性好，热稳定性高
月桂酸酯类 单月桂酸-1，2-丙二醇酯 $C_{11}H_{23}COOCH_2CHOHCH_3$	油状液体	258	0.911	19.4		不溶于水	CN、CAB、CAP、PS、PVC、乙烯基树脂	通用型增塑剂
单月桂酸甘油酯 $C_{11}H_{23}COOCH_2CHOHCH_2OH$	固体，熔点 26～28℃	274	0.970			不溶于水	PS、CN、CAB、CAP、乙烯基树脂等	通用型增塑剂
单月桂酸二甘醇酯 $C_{11}H_{23}COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	浅黄色液体	288	0.960			不溶于水	CN、CAB、CAP、PVC、VC/VAC 等	通用型增塑剂

续表 2.7-29

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
月桂酸丁氧乙酯 $C_{11}H_{23}COOCH_2CH_2OC_4H_9$	琥珀色液体	300	0.880 ~ 0.884			不溶于水	PS、CN、CAB、CAP、乙烯基树脂等	耐寒增塑剂，耐低温性好
聚乙二醇二月桂酸酯 $C_{11}H_{23}COOCH_2(CH_2OCH_2)_n CH_2OOCC_{11}H_{23}$	黏性液体	756	0.97 ~ 0.99			不溶于水	PVC、CN、CAB、CAP、乙烯基树脂等	通用型增塑剂
油酸酯类 油酸甲酯 $C_{17}H_{33}COOCH_3$	黄色透明液体	296	0.885 ~ 0.895		1.450 5		CN、PS、乙烯基树脂等	可作增塑剂和橡胶软化剂
油酸正丙酯 $C_{17}H_{33}COOC_3H_7$	油状液体	324	0.869		1.449 4		CN、PS、乙烯基树脂等	通用型增塑剂
油酸丁酯 $C_{17}H_{33}COOC_4H_9$	浅琥珀色透明油状液体	339	0.869 ~ 0.875	8.2	1.451	溶于大多数有机溶剂，不溶于甘油	CN、PS、乙烯基树脂等	耐寒性辅助增塑剂，挥发性介于 DOP 和 DBP 之间，黏度低，热稳定好，耐水性和润滑性优良，但过量会“出汗”
油酸四氢呋喃甲酯 $C_{17}H_{33}COOC_4H_8OCH_3$	黄色油状液体	367	0.928	9.6	1.462	溶于大多数有机溶剂	PVC、PS、PMMA、VC/VAC、CAB、CN、CAP 等	耐寒性辅助增塑剂，塑化性能好，低温柔韧性好，稳定性高
油酸甲氧乙酯 $C_{17}H_{33}COOCH_2CH_2OCH_3$	黄色油状液体	340	0.902	9.4	1.453	溶于大多数有机溶剂，微溶于甘油、乙二醇和部分胺类	CN、PS、乙烯基树脂等	辅助增塑剂，低温柔性好，耐水性好，但容易发霉
油酸-2-丁氧乙酯 $C_{17}H_{33}COOCH_2CH_2OC_4H_9$	浅黄色油状液体	383	0.881	10	1.454		CN、CAB、CAP 等	耐寒增塑剂
单油酸甘油酯（GMO） $C_{17}H_{33}COOCH_2CH_2(OH)CH_2OH$	黄色或浅黄色油状液体	357	0.950	20.4			乙烯基树脂	辅助增塑剂，无毒，可作为包装材料增塑剂
单油酸二甘醇酯 $C_{17}H_{33}COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	浅红色油状液体	371	0.938	37.5			CAB、CN、CAP 等	通用增塑剂

2.4.3 脂肪族二羧酸酯

脂肪族二羧酸酯包括饱和二元酸酯和不饱和二元酸酯两大类。

(1) 饱和脂肪族二元酸酯

包括癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、己二酸二（2-乙基己酯）等。主要用作 PVC 和 PVAC 的增塑，由于与聚氯乙烯等树脂的相容性差，一般不单独使用，而是与邻苯二甲酸酯类并用作为耐寒辅助增塑剂。这类增塑剂具有突出的耐低温性、光稳定性，由于黏度低，特别适合 PVC 增塑糊。

这类增塑剂的通式为：$R_1—OOC—(CH_2)_n—COO—R_2$

式中的 $n=2\sim11$，R_1 和 R_2 为 $C_4\sim C_{11}$ 的烷基，也可以是环烷基，如环己基。

这类增塑剂的主要品种和性能见表 2.7-30。

表 2.7-30 脂肪族二羧酸类增塑剂的性能

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
己二酸类 己二酸二正丁酯（DBA） $(CH_2CH_2COOC_4H_9)_2$	无色无味液体	258	0.963	5 ~ 6	1.434	不溶于水	CAB、CN、乙烯基树脂等	黏度低，耐寒性优，易挥发，凝胶性好，持久性较差

续表 2.7-30

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
己二酸二异丁酯 (DIBA) $(CH_2CH_2COOC_4H_9)_2$	无色无味液体	258	0.954	20	1.429 3	不溶于水	乙烯基树脂等	低温柔性好，增塑效率高，加工性好，挥发性较大，耐久性差
己二酸二正己酯 $(CH_2CH_2COOC_6H_{13})_2$	无色油状液体	314	0.933	78	1.439 3	溶于大多有机溶剂，不溶于甘油	PVC、CN、CAB、PVAC等	耐寒增塑剂
己二酸二辛酯 (DOA) $[CH_2CH_2COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$	无色透明油状液体	371	0.924	12～15	1.446	溶于大多有机溶剂，不溶于甘油	PVC、VC共聚物等	耐寒增塑剂，增塑效率高，受热变色小，低温柔性好，润滑性好，挥发性较大，耐水性，迁移性和电绝缘性较差
己二酸二异辛酯 (DIOA) $[CH_2CH_2COO(CH_2)_5CH(CH_3)_2]_2$	无色透明油状液体	371	0.928	18～27	1.447	溶于大多有机溶剂，不溶于水	PVC、CN、CAB、PVAC、PS、PMMA、CN、CAB、CAP等	耐寒增塑剂，增塑效率高，低温柔性好，耐抽出，耐光，热性好，加工性能好
己二酸二壬酯 (DNA) $(CH_2CH_2COOC_9H_{19})_2$	微味明亮透明液体	398	0.916	19	1.445		PVC、VC共聚物、CN、CAB、CAP、PS等	耐寒、耐光、电、热性能好，特别适合电绝缘材料，但耐寒性较其他己二酸类差
己二酸二异壬酯 (DINA) $(CH_2CH_2COOC_9H_{19})_2$	无色透明液体	398	0.927	22～25	1.449		PVC、VC共聚物等	耐寒增塑剂，与DOA类似，挥发性小，耐候性优良，手感好
己二酸二异癸酯 (DIDA) $(CH_2CH_2COOC_{10}H_{21})_2$	清澈透明液体	426	0.918	26～28	1.452	溶于大多有机溶剂，不溶于水	CN、CAB、CAP、乙烯基树脂、PVC、VC共聚物等	耐寒性不及DOA，但挥发性为DOA的1/3，耐水性、迁移性、电绝缘性好
己二酸二正丁氧乙酯 (DBEA) $(CH_2CH_2COOCH_2CH_2OC_4H_9)_2$	微味液体	346	0.994	20	1.441	溶于大多有机溶剂，微溶于乙二醇、甘油	CN、PVC、VC共聚物等	耐寒性增塑剂，低温柔性好，热、光稳定性好
己二酸正丁苄酯 $CH_2CH_2COO-C_4H_9$ | $CH_2CH_2COO-CH_2-C_6H_5$	无色透明液体	292	1.12	60	1.540	溶于大多有机溶剂，不溶于水	CN、CAB、CAP、乙烯基树脂等	与己二酸二正丁酯类似，挥发性较大，耐光性较差
己二酸正丁苄酯 (BOA) $CH_2CH_2COO-C_8H_{17}$ | $CH_2CH_2COO-CH_2-C_6H_5$	浅黄色液体	348	1.006	16～17	1.480	溶于大多有机溶剂，不溶于水	CN、CAB、CAP、PS、PVC、VC/VAC等	耐寒增塑剂，增塑效率高，柔软而富弹性，但渗出性大，应与其他不渗透增塑剂并用
己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯 $(CH_2CH_2COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9)_2$	浅琥珀色液体	435	1.013	15～25	1.4435		CN、PU、乙烯基树脂等	耐寒性增塑剂，低温柔性好，挥发性小，可单独使用
己二酸 C_7～C_9 直链酯 $(CH_2CH_2COOC_nH_{2n+1})_2$ ($n=7$～9)	浅黄色液体		0.919	12.8	1.444～1.447		CN、CAB、CAP、PS、PVC、VC/VAC等	耐寒性增塑剂，低温柔性好，增塑效能与DOA相似，可单独使用

续表 2.7-30

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
己二酸正辛~正癸酯 $(CH_2CH_2COOC_nH_{2n+1})_2$ (n = 8~10)	无色透明液体	398	0.918	16	1.447	溶于大多有机溶剂，不溶于水	CN、CAB、CAP、PS、PMMA、PVC、VC共聚物等	优良的耐寒性、耐热性、耐光性和耐抽出性，许多性能与DOP相当，挥发性和电性能更佳
己二酸二（甲基环己）酯 CH_3 CH_2CH_2COO—（环己基） CH_2CH_2COO—（环己基） CH_3	透明液体	338	1.007		1.468	溶于大多有机溶剂，不溶于水	CN、CAB、CAP、PS、PVC、PVOH、VC共聚物等	改善制品柔韧性和耐水性
己二酸异辛~异癸酯 $(CH_2CH_2COOC_nH_{2n+1})_2$ (n = 8~10)	无色透明液体	398	0.922	20	1.448	溶于大多有机溶剂，不溶于水	CN、CAB、CAP、PS、PVC等	耐寒性增塑剂，耐热性、耐光性好，兼具DIOA和DIDA两者优点，低温性能好
壬二酸酯类 壬二酸二异丁酯（DIBA） $(CH_2)_7[COOCH_2CH(CH_3)_2]_2$	琥珀色透明液体	300	0.929~0.937				CN、CAB、CAP、PVC、VC共聚物等	赋予制品低温柔软性
壬二酸二正己酯 $(CH_2)_7(COOC_6H_{13})_2$	透明油状液体	356	0.927~0.977	7.8~10.2	1.444		PVC、VC共聚物等	耐寒增塑剂，赋予制品低温柔软性、透明性等
壬二酸二（2-乙基丁）酯 $(CH_2)_7[COOCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_3]_2$	无色透明液体	356	0.934		1.443		PVC、VC/VAC共聚物、CN、CAB、CAP等	耐寒性增塑剂，耐水性优良，增塑效率高
壬二酸二（2-乙基己）酯 $(CH_2)_7[COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$	无色透明液体	421.6	0.917	15	1.446~1.448	溶于大多有机溶剂，不溶于水	PVC、VC/VAC共聚物、PS、CN、CAB、CAP等	耐寒性增塑剂，黏度低，沸点高，增塑效率高，耐光性，耐热性，电绝缘性好，挥发性和迁移性小
壬二酸二异辛酯（DIOZ） $(CH_2)_7(COOC_8H_{17})_2$	无色透明液体	413	0.918~0.920	3 (99℃)	1.448~1.450		PVC、VC/VAC共聚物、PS、CN、CAB、CAP等	耐寒性增塑剂，增塑效率高，耐光性、耐热性好，挥发性和迁移性小
4-硫代壬二酸二（2-乙基己）酯 $SCH_2[(CH_2)_3COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$		430	0.955			不溶于水	PMMA、PS、CN、CAB、CAP、乙烯基树脂等	增塑剂兼抗氧剂
壬二酸二丁氧乙酯 $(CH_2)_7(COOCH_2CH_2OC_4H_9)_2$	油状液体	388	0.98	20	1.444		PVC、VC/VAC共聚物、CN、CAB、CAP等	一般增塑剂
壬二酸二苄酯 $(CH_2)_7(COOCH_2C_6H_5)_2$	油状液体	368	1.068		1.5204		PVC、VC共聚物、CN、CAB、CAP等	一般增塑剂
壬二酸二环己酯 $(CH_2)_7(COOC_6H_{11})_2$	油状液体	352	1.009		1.469 8		PVC等	一般增塑剂

续表 2.7-30

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm⁻³	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
癸二酸酯类 癸二酸二甲酯（DMS） $(CH_2)_8(COOCH_3)_2$	无色透明液体	230	0.990		1.437 6	不溶于水	PVC、PS、PMMA、CN、CAB、CAP、VC/VAC 共聚物等	可作为各种树脂的增塑剂、软化剂和溶剂，但挥发性大，使用受到限制
癸二酸二正丁酯（DBS） $(CH_2)_8(COOC_4H_9)_2$	无色或浅黄色透明液体	314	0.934～0.942	10	1.440 0～1.442 8	溶于大多有机溶剂	PVC、PS、PMMA、CN、CAB、CAP、VC/VAC 共聚物等	耐寒性增塑剂，增塑效率高，热稳定性和光稳定性好，赋予制品低温柔软性、弹性等，但挥发性大、易迁移、抽出性大
癸二酸二异丙酯 $(CH_2)_8[COOCH(CH_3)_2]_2$	油状液体	286	0.936		1.431			与树脂的相容性差，只能作为辅助增塑剂
癸二酸二辛酯（DOS） $(CH_2)_8[COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$	浅黄色或无色油状液体	426	0.911～0.913	25	1.449～1.451	溶于大多有机溶剂，不溶于水和二元醇	PVC、CN、CAB、CAP、VC/VAC 共聚物等	优良的耐寒增塑剂，耐热性、耐光性、电绝缘性好，特别适合耐寒电缆、人造革制品，但迁移性较大
癸二酸二异辛酯（DIOS） $(CH_2)_8[COO(CH_2)_5CH(CH_3)CH(CH_3)_2]_2$	清亮液体	426	0.912～0.916	22.6	1.447	微溶于水，溶于大多有机溶剂		与树脂的相容性差，只能作为辅助增塑剂
癸二酸二壬酯（DNS） $(CH_2)_8(COOC_9H_{19})_2$	浅黄色或无色液体	454	0.909		1.450 8		乙烯基树脂、CN、CAB、橡胶等	耐寒增塑剂，低温性能好，但与树脂相容性差，不能单独使用
癸二酸二（丁氧基乙）酯 $(CH_2)_8[COOCH_2CH_2OC_4H_9]_2$	无色明亮液体	402	0.97	25	1.445	不溶于水	PVC、CN、CAB、CAP、VC 共聚物等	耐寒增塑剂，性能与癸二酸二丁酯相似，但挥发性小，耐久性高
癸二酸二苄酯 $(CH_2)_8(COOCH_2C_6H_5)_2$	琥珀色清亮液体	382	1.05		1.521	溶于大多有机溶剂，部分溶于丁醇	PVC、PS、PMMA、CN、CAB、CAP、VC/VAC 共聚物等	挥发性小，高温持久性、电性能和低温柔韧性好，但其他性能不足，应与其他增塑剂并用
癸二酸二 C_7～C_9 酯 $(CH_2)_8(COOC_nH_{2n+1})_2$（$n$ = 7～9）	浅黄色液体		0.914	18.9			PVC、CN、CAB、CAP、VC 共聚物等	耐寒增塑剂，性能与 DOS 相似，但挥发性小
癸二酸二乙酯 $(CH_2)_8(COOC_2H_5)_2$	透明液体	258	1.048		1.419	微溶于水		耐寒增塑剂，可与其他增塑剂配合使用

(2) 不饱和脂肪族二元酸酯

不饱和脂肪族二元酸酯主要包括马来酸酯、富马酸酯和衣糠酸酯。由于分子中具有不饱和键，可以参与聚合反应，又称为内增塑剂。

1) 马来酸酯　马来酸酯是分子内由一个双键与两个酯基结合（或一个双键分别结合一个酯基和一个羧基）的酯类化合物，反应性活泼，可在许多领域中得到应用。

这类化合物的主要用途是作为内增塑剂，即作为共聚单体以改性合成树脂、增加塑性。所得的共聚物可作表面涂覆剂、纤维及薄膜处理剂、合成润滑油及其添加剂、黏结剂、离子交换树脂等。

2) 富马酸酯　富马酸酯虽比马来酸酯活性大，但其自聚能力仍可忽略不计，只能与其他单体共聚。马来酸酯对醋酸乙烯非常敏感，而富马酸酯的共聚能力较强，可与醋酸乙烯、苯乙烯、氯乙烯、丙烯酸酯、乙烯、丙烯腈等共聚，以改善聚合物性能。

共聚物中富马酸酯起内增塑剂功能，使共聚物塑化，主要用于合成润滑油及其添加剂（降凝剂、黏度阻降剂）、涂层材料、涂料、黏结剂、纤维处理剂；另外可与苯乙烯共聚、部分替代苯乙烯作不饱和聚酯的偶联剂。此外，由于分散性好，可作为颜料稀释剂。

富马酸酯稳定性较差，且有一定刺激作用，储存和使用时需注意。

3) 衣糠酸酯　衣糠酸酯比马来酸酯和富马酸酯的自聚倾

向大，但无催化剂时，几乎不反应。

衣糠酸酯比富马酸酯有更广泛的共聚性，主要与苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、氯乙烯共聚改性，用于各种成形材料、涂覆材料、纤维处理剂、润滑油添加剂等。

表 2.7-31 为常用马来酸酯、富马酸酯和衣糠酸酯的基本性能和适用范围。

表 2.7-31　常用马来酸酯、富马酸酯和衣糠酸酯的基本性能和适用范围

名称及结构式	性　状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	特　性
马来酸酯类 马来酸二甲酯（DMM） $HC-C(=O)-O-CH_3$ ‖ $HC-C(=O)-O-CH_3$	无色透明液体	144	1.152			内增塑剂，可与 VC、VAC、VDC、苯乙烯等单体共聚，形成各具特色的共聚物，但挥发性大，应用有限
马来酸二乙酯（DEM） $HC-C(=O)-O-C_2H_5$ ‖ $HC-C(=O)-O-C_2H_5$	无色透明液体	172	1.065	314	1.438 3	内增塑剂，可与 VC、VAC、VDC、苯乙烯等单体共聚，与 DBM 类似
马来酸二异丙酯（DIPM） $HC-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_3$ ‖ $HC-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_3$	无色透明液体	200	1.011	560	1.434	内增塑剂，可与 VC、VAC、VDC、苯乙烯等单体共聚，与 DBM 类似
马来酸二丁酯（DBM） $HC-C(=O)-O-C_4H_9$ ‖ $HC-C(=O)-O-C_4H_9$	无色油状液体	228	0.996	600	1.444	内增塑剂，可与 VC、VAC、VDC、苯乙烯、丙烯酸酯等单体共聚，用量 < 10%，可提供柔软性、表面光洁度和透明性，但挥发性较大
马来酸二辛酯（DOM） $HC-C(=O)-O-CH_2\,CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$ ‖ $HC-C(=O)-O-CH_2\,CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$	近乎无色清亮液体	340	0.94	2 000	1.453	内增塑剂，可与 VC、VAC、VDC、苯乙烯、丙烯酸酯等单体共聚，抗冲性能好，抗龟裂和电性能好，优良的光稳定性
马来酸单辛酯（MOM） $HC-C(=O)-O-H$ ‖ $HC-C(=O)-O-CH_2\,CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$		228	1.031	7710	1.460	
马来酸单丁酯 $HC-C(=O)-O-H$ ‖ $HC-C(=O)-O-C_4H_9$		172	1.04	3 580	1.456	
马来酸二丙烯酯（DAM） $HC-C(=O)-OCH_2CH=CH_2$ ‖ $HC-C(=O)-OCH_2CH=CH_2$		196	1.077	420	1.466	

续表 2.7-31

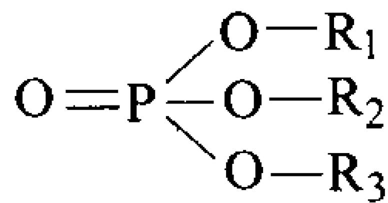
名称及结构式	性　　状	相对分子质量	密度/$g \cdot cm^{-3}$	黏度/$mPa \cdot s$	折射率	特　　性
富马酸酯类 富马酸二丁酯（DBF） $HC-C(=O)-O-C_4H_9$ $C_4H_9-O-C(=O)-CH$ (HC=CH)	无色液体	228	0.987	950	1.444	内增塑剂，可与 VC、VAC、苯乙烯、丙烯酸酯单体共聚，作为永久增塑剂
富马酸二辛酯（DOF） $HC-C(=O)-O-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$ $CH_3(CH_2)_4CH(CH_3)CH_2-O-C(=O)-CH$ (HC=CH)	无色液体	340	0.934～0.942	2 060		内增塑剂，可与各种单体共聚，作为永久增塑剂
富马酸二异辛酯（DIOF） $HC-C(=O)-O-C_8H_{17}$ $C_8H_{17}-O-C(=O)-CH$ (HC=CH)						与 DOF 性能相似
富马酸二乙酯（DEF） $HC-C(=O)-O-C_2H_5$ $C_2H_5-O-C(=O)-CH$ (HC=CH)		172	1.055	290	1.438	
富马酸二异丙酯（DIPF） $HC-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_3$ $CH_3-CH(CH_3)-O-C(=O)-CH$ (HC=CH)		200	0.995	440	1.433	
衣糠酸酯类 衣糠酸单甲酯（MMI） $CH_2=C-C(=O)-OH$ $CH_2-C(=O)-OCH_3$ (CH₂ 连于 C)	白色结晶固体，熔点 67℃	144				基本无味，低毒，内增塑剂，也可作交联剂
衣糠酸单丁酯（MBI） $CH_2=C-C(=O)-OH$ $CH_2-C(=O)-OC_4H_9$	白色或浅黄色结晶固体，熔点 40℃	186				无味，低毒，内增塑剂，也可作交联剂
衣糠酸二甲酯（DMI） $CH_2=C-C(=O)-OCH_3$ $CH_2-C(=O)-OCH_3$	白色结晶固体	158	1.124			无毒，内增塑剂，也可作交联剂

续表 2.7-31

名称及结构式	性 状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	特 性
衣糠酸二乙酯（DEI） $CH_2=C(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$	无色透明液体	186	1.046	370		无毒，内增塑剂，也可作交联剂
衣糠酸二丁酯（DBI） $CH_2=C(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_4H_9)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_4H_9$	无色透明液体	242	0.986	560		无毒，内增塑剂，也可作交联剂
衣糠酸二辛酯（DOI） $CH_2=C(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_8H_{17})-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_8H_{17}$	无色透明液体	354	0.940	1 590		无毒，内增塑剂，也可作交联剂

2.4.4 磷酸酯

磷酸酯类增塑剂是一种挥发较低、具有阻燃性和热稳定性的增塑剂。主要用于耐油、阻燃、透明、电气绝缘和耐寒制品中。其通式为：



$$O=P(-O-R_1)(-O-R_2)(-O-R_3)$$

式中，R_1、R_2、和 R_3 可分别是烷基，卤代烷基或芳基。

芳香族磷酸酯类增塑剂，如 TCP，低温性能较差；脂肪族磷酸酯的性能与芳香族磷酸酯相似，但耐低温性能大有改善。目前这类增塑剂中产量最大的为磷酸三甲苯酯（TCP），磷酸甲苯基二苯基酯（CDP）次之，磷酸三苯酯（TPP）居第三位。

若结构中含有一个烷基和两个芳基，其耐低温性和光热稳定性与 DOP 基本相同；磷酸三氯乙酯对纤维衍生物有良好的光热稳定性；但与 PVC 的相容性差，如在配方中少量加入，可改进 PVC 制品的高频焊接性；可提高聚氨酯泡沫塑料的耐燃性。

一般磷酸酯的毒性较强，只有少量可用于食品包装材料。含卤磷酸酯几乎全可作为阻燃剂使用。

磷酸酯类增塑剂的一般性能见表 2.7-32。

表 2.7-32 磷酸酯类增塑剂

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特 性
磷酸三乙酯（TEP） $R_1=R_2=R_3$：$-C_2H_5$	无色液体	182	1.069	1.552	1.405 5	可与水、大多有机溶剂混合	乙烯基树脂、CN等	有阻燃功能，挥发性大
磷酸三丁酯（TBP） $R_1=R_2=R_3$：$-C_4H_9$	无色无味液体	266	0.976	3.5～12.2	1.422 6	溶于大多有机溶剂，微溶于甘油等	CN、CAB、CAP、PMMA、PS、PVAC、PVC等	耐寒性、耐光性和阻燃性好，挥发性大，作为增塑剂应用
磷酸三辛酯（TOP） $R_1=R_2=R_3$：$-C_8H_{17}$	浅色液体	435	0.923	13～15	1.443 4	溶于汽油和矿物油	乙烯基树脂、CN等	有阻燃功能，挥发性大
磷酸二苯异辛酯（DPOP） $R_1=R_2$：$-C_6H_5$；R_3：$-C_8H_{17}$	无色透明液体，微具甜味	362	1.085	21～23	1.509		CN、CAB、CAP、PMMA、PS、PVAC、PVC等	阻燃性增塑剂，挥发性低，耐寒性和耐候性低，与邻苯二甲酸酯类增塑剂配合使用，可提高制品的刨性和耐候性
磷酸三苯酯（TPP） $R_1=R_2=R_3$：$-C_6H_5$	白色针状结晶	326	1.185～1.202	11	1.551 8～1.563 0	溶于大多有机溶剂	CN、CAB、CAP、乙烯基树脂等	可作为阻燃性辅助增塑剂，挥发度低，阻燃效率高，具有优良的力学性能保持率、透明性、柔软性和强韧性。但耐光性差，易变色，不适用于白色或浅色制品

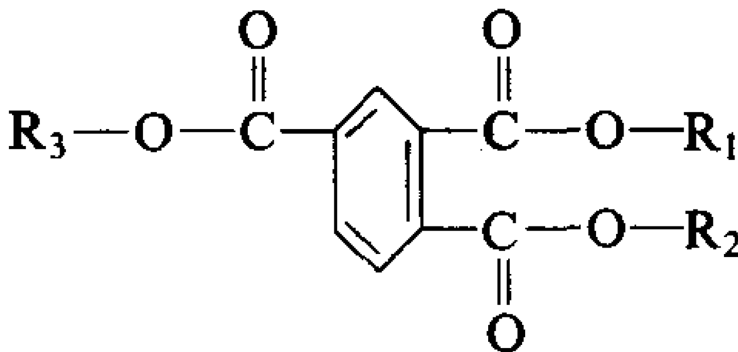
续表 2.7-32

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度/g·cm^{-3}	黏度/mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
磷酸甲苯二苯酯（CDP） $R_1=R_2$：$-C_6H_5$；R_3：$-CH_3C_6H_5$	无色无味液体	340	1.197～1.21	33	1.560		CN、CAB、CAP、PVAC、PVC、VC共聚物等	与磷酸三甲苯酯的耐久性、阻燃性和电性能相似，但本品的溶剂化能力和增塑效率跃低温特性和制品的耐磨性好
磷酸三甲苯酯（TCP） $R_1=R_2=R_3$：$-CH_3C_6H_5$	清亮黏稠液体	368	1.160～1.180	78～185	1.553～1.556	溶于大多有机溶剂	CN、CAB、CAP、PMMA、PS、PVAC、PVC等	阻燃性增塑剂，水解稳定性好，耐油性、电绝缘性优良，耐真菌性高，可改善制品的加工性、抗污染性、阻燃性、防雷性和耐磨性。本品的耐寒性较差，可通过与耐寒性增塑剂并用加以改善
磷酸三（二甲苯）酯（TXP） $R_1=R_2=R_3$：$-(CH_3)_2C_6H_4$	无色透明液体	410	1.130～1.145	190	1.551～1.555		CN、CAB、CAP、乙烯基树脂等	阻燃性增塑剂，水解稳定性好，挥发性低
磷酸二甲苯二苯酯 $R_1=R_2$：$-C_6H_5$；R_3：$-(CH_3)_2C_6H_4$	无色透明液体	354	1.19	80	1.561	溶于大多有机溶剂	CN、CAB、CAP、PVAC、PVC、VC共聚物等	与磷酸三甲苯酯的耐久性、阻燃性和电性能相似，但本品的溶剂化能力和增塑效率跃低温特性和制品的耐磨性好
磷酸异癸二苯酯 $R_1=R_2$：$-C_6H_5$；R_3：$-C_{10}H_{21}$	油状液体	390	1.075				乙烯基树脂、丙烯酸树脂、PVC等	耐寒性好，挥发性小
磷酸三丁氧基乙酯 $R_1=R_2=R_3$：$-C_2H_4OC_4H_9$	浅黄或无色液体	398	1.020	3.7～12.2	1.434	溶于大多漆用溶剂	CN、CAB、CAP、PMMA、PS、PVAC、PVC等	阻燃性增塑剂。具有优良的低温柔性、阻燃性和耐久性，能改善加工性能，缩短捏合周期
磷酸三异丙苯酯 $R_1=R_2=R_3$：$-(CH_3)_2CHC_6H_5$	白色结晶	495					CN、CAB、CAP	
磷酸三（2-氯乙）酯 $R_1=R_2=R_3$：$-CH_2CH_2-Cl$	无色透明液体	286	1.425	40	1.474 5	溶于大多有机溶剂	CN、CAB、CAP、PMMA、PS、PVAC、PVC等	阻燃效果极好，但易喷霜

2.4.5　偏苯三酸酯

偏苯三酸酯兼具单体型增塑剂和聚合型增塑剂的优点，既具有类似聚酯增塑剂的挥发性低、耐抽出性好、耐迁移性好等特点，有具有像单体型邻苯二甲酸酯类增塑剂与聚合物的良好的相容性、加工性和低温性能。最常用的品种有：偏苯三酸三（2-乙基己）酯、偏苯三酸三异癸酯、偏苯三甲酸三异十三烷基酯，其主要用于耐热105℃品级电缆料之中。

偏苯三酸酯的结构通式：



式中，R_1、R_2、R_3 通常为 C_8～C_{10}的烷基。

偏苯三酸酯的常见品种的结构和性能见表 2.7-33。

表 2.7-33 偏苯三酸酯类增塑剂

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
偏苯三（2－乙基己）酯（TOTM）	透明黏稠状液体	547	0.987～0.997	100～300	1.485		PVC、CN、CAB、CAP、VC共聚物、PMMA等	耐热、耐久性增塑剂，挥发性小，耐水抽出性和耐迁移性好，低温韧性和电性能优良
偏苯三正辛酯	透明油状液体	547	0.982				PVC等	耐热性增塑剂，挥发性小，耐抽出性和耐寒性好，电绝缘性优良，适合电缆、电线
偏苯三异辛酯（TIOTM）	油状液体	547	0.990	100	1.483		PVC、VC共聚物等	耐热性增塑剂，挥发性小，耐抽出性和耐寒性好，电绝缘性优良，适合电缆、电线
偏苯三异癸酯	油状液体	630	0.969	69.4	1.483			
偏苯三酸三仲辛酯（TCTM）	油状液体	549	0.977	242	1.478		PVC、VC共聚物、CN、CAB、CAP、PMMA等	耐热性和耐抽出性好，耐湿性能优良
偏苯三异壬酯（TINTM）	油状液体	591	0.979	269	1.484		PVC、VC共聚物等	耐热性和耐抽出性好，耐湿性能优良
偏苯三（正辛～正癸）酯（NODM）（n=8～10）	透明液体	589	0.978		1.482		PVC、VC共聚物、CN、CAB、CAP等	耐热、耐久性增塑剂，耐寒性和耐老化性优良

续表 2.7-32

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm⁻³	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
偏苯二异辛单异癸酯（DIODTM） $C_{10}H_{21}O-CO-C_6H_3(-COOC_8H_{17})_2$	油状液体	574	0.978	9.46	1.483 8		PVC、PMMA、CN、CAB、CAP等	耐热、耐久性增塑剂，挥发性小，电绝缘性能优良，特别适合耐热、耐久电缆，电线
偏苯三正己酯（NHTM） $C_6H_{13}O-CO-C_6H_3(-COOC_6H_{13})_2$	油状液体	462	1.006	190			PVC、VC共聚物等	优良的耐热、耐久性增塑剂，加工性能好

2.4.6 柠檬酸酯

柠檬酸酯是一类典型的无毒增塑剂，主要用于直接和食品接触的塑料制品中。最常用的品种有乙酰柠檬酸三丁酯和柠檬酸三丁酯等。由于天然柠檬酸来源有限，常用富马酸二甲酯和乙烯酮为原料，经氧化、加成而得合成柠檬酸酯。表2.7-34为柠檬酸酯增塑剂的基本性能及适用树脂。

表 2.7-34 柠檬酸酯增塑剂

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm⁻³	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特性
柠檬酸三乙酯 $HO-C(CH_2COOC_2H_5)_2(COOC_2H_5)$	无色透明液体	276	1.136	35.2	1.440	微溶于水，溶于有机溶剂，难溶于油	CN、CAB、CAP、PVC、VC/VAC等	耐油性极佳，抗生物性好
柠檬酸三正丁酯 $HO-C(CH_2COOC_4H_9)_2(COOC_4H_9)$	无色油状液体	360	1.045～1.049	31.9	1.445	微溶于水，溶于有机溶剂	CN、CAB、CAP、PVC、VC/VAC等	相容性好，增塑效率高，耐寒、光、水性好，挥发性低，抗生物性好，无毒
乙酰柠檬酸三乙酯 $CH_3COO-C(CH_2COOC_2H_5)_2(COOC_2H_5)$	无色油状液体	318	1.135	53.7	1.438	微溶于水，溶于部分有机溶剂	CN、CAB、CAP等	抗翘曲性能好，挥发性低，耐水解，可作为PVC的辅助增塑剂
乙酰柠檬酸三正丁酯 $CH_3COO-C(CH_2COOC_4H_9)_2(COOC_4H_9)$	无色油状液体	402	1.046	42.7	1.440	微溶于水，溶于有机溶剂	CN、CAB、CAP、PS、PVC等	无毒，无臭，耐热、耐寒、耐光、耐水性能优良
乙酰柠檬酸三（2-乙基己）酯 $CH_3COO-C[CH_2-CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2[CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]$	无色油状液体	571	0.983				PVC、VC共聚物等	无毒，耐寒性好，挥发性低，仅为DOP的1/4

续表 2.7-34

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm⁻³	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特　性
乙酰柠檬酸三（正辛～正癸）酯 $CH_3COO—C(—CH_2—COOC_nH_{2n}+1)(—COOC_nH_{2n}+1)(—CH_2—COOC_nH_{2n}+1)$ (n=8～10)	油状液体	606	0.971 1	42.9			PVC 等	耐寒增塑剂，挥发性小，耐水性、耐油性好，防雾性高

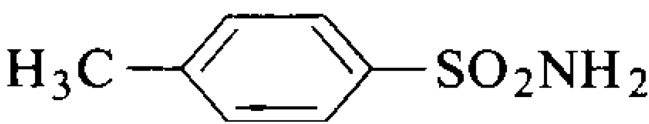
2.4.7　磺酸酯和磺酰胺

烷基磺酸苯酯系以平均碳原子数为 15 的重液体石蜡（馏程为 220～320℃的正构烷烃，平均分子量为 212）为原料，经氯磺酰化后再与苯酚酯化制得，故又名石油酯，亦称 T_{50}或 M_{50}。若用甲酚代替苯酚，则得到烷基磺酸甲苯酯。

烷基磺酸苯酯是 PVC 的一种性能良好的增塑剂，可以部分代替邻苯二甲酸酯作为主增塑剂使用，电性能和力学性能好，挥发性小，耐候性优良，低毒或无毒，但耐寒性较差，主要用于人造革、薄膜电线电缆料、鞋底等制品，用量一般为 10～30 份。

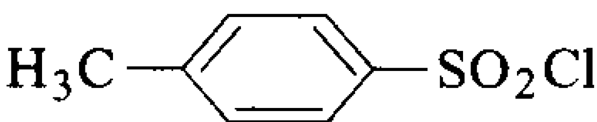
对甲苯磺酸酰是固体增塑剂，主要用于改善硬质 PVC 塑料加工，甲苯磺酸酰一般是甲苯磺化法生产糖精的副产品，由氯经氨解制得。但由于该法的收率低，生产成本高，大量使用高锰酸钾氧化而致三废污染严重，目前常用邻苯二甲酸酐法。

（1）甲苯-4-磺酰胺（PTSA）



白色叶片状结晶，相对分子质量 171.22，熔点 138.5～139℃，其水合物熔点为 105℃，溶于乙醇，难溶于水和乙醚，高温分解时产生有毒气体，易燃。可用作增塑剂、合成树脂等的光亮剂。

（2）对氯



又名甲苯-4-磺酰氯。白色或带浅灰色片状结晶，相对分子质量 190.65，熔点 69～71℃，沸点 151.6℃（20 mmHg，1 mmHg = 133.322 Pa），易溶于乙醇、乙醚和苯，不溶于水，见光变色，在空气中易氧化，用作发泡剂、树脂成膜改性剂等。表 2.7-35 为磺酸酯和磺酰胺的基本结构和性能。

表 2.7-35　磺酸酯和磺酰胺类增塑剂

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 /g·cm⁻³	黏度 /mPa·s	折射率	溶解性	适合树脂	特　性
烷基磺酸苯酯，石油酯（T-50，M-50） $C_6H_5—O—SO_2—R$ ($R=C_{12}H_{25}$～$C_{18}H_{37}$)	浅黄色透明油状液体	390	1.03～1.07	100～130	1.494～1.500	溶于大多有机溶剂，不溶于水	PVC、VC 共聚物等	挥发性小，耐候性好，电绝缘性和力学性能优良，但受光照轻微变黄，耐寒性不如 DOP
苯磺酰丁胺 $C_6H_5—SO_2—NH—C_4H_9$		213	1.148		1.525		CN、CAB、CAP、PVAC 等	与 PVC 相容性差
邻或对甲苯磺酰胺 $CH_3—C_6H_4—SO_2—NH—NH_2$ （CH_3 邻位或对位）	白或浅黄色微粒	171	1.353				酚醛树脂、蜜胺树脂、脲醛树脂和 PA	热固性塑料的优良增塑剂，可改善树脂加工性，使固化均匀，赋予制品良好光泽。与 PVC 不相容
N-乙基邻/对甲基苯磺酰胺 $CH_3—C_6H_4—SO_2—NH—C_2H_5$ （CH_3 邻位或对位）	浅黄色黏性液体	199	1.190	358	1.540		CN、CAB、CAP、PVAC、PA 等	改善加工性能，提高制品柔韧性
N-环己基对甲基苯磺酰胺 $CH_3—C_6H_4—SO_2—NH—C_6H_{11}$	褐黄色结晶固体，熔点 82.5℃	253	1.125			溶于醇、酮、芳烃、植物油等，不溶于水	大多数树脂	优良的热、光稳定性，耐水性好，可提高 PA 的耐热性

续表 2.7-35

名称及结构式	性状	相对分子质量	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	黏度 $/mPa\cdot s$	折射率	溶解性	适合树脂	特性
甲苯-4-磺酰氯 $CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$	白或浅灰色片状结晶，熔点 69 ~ 71℃	191						

2.4.8 聚酯类

聚酯增塑剂一般塑化效率都不太好，并且黏度大，加工性和耐低温性能也较差。但由于相对分子质量较大，一般在 2 000 ~ 8 000，所以挥发性低，迁移性小，耐油和耐皂水抽出性好。

聚酯类增塑剂由二元酸和二元醇缩聚而成，可加入少量一元酸或一元醇进行封端。主要用在汽车内制品、电线电缆、电冰箱等室内外长期使用的制品，是发展较快的一类增塑剂。表 2.7-36 为聚酯类增塑剂的组成、性能和应用。

2.4.9 醇、醚、酮

作为聚乙烯醇的增塑剂需强亲水性的有机物，如乙二醇、一缩二乙二醇、二缩二乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、丙二醇、丁二醇、已二醇和 1，3，5-已三醇。新戊二醇和三甲醇丙烷以固态产品提供应用，聚乙二醇和聚丙二醇可用作 PA66 的增塑剂。

大多醚不作增塑剂，只有二苯醚和二（对四甲·丁）苯醚作乙基纤维素的增塑剂。

乙二醇、一缩二乙二醇、丙二醇、一缩和二缩二丙二醇的单甲醚，以及一缩二乙二醇的单乙醚和单丁醚在 PVC 增塑糊中作稀释剂用，可降低体系黏度。

樟脑是酮的唯一代表，在赛璐珞的生产中保持其地位。

表 2.7-36 聚酯类增塑剂的组成、性能和应用

二羧酸	二元醇	黏度 $/Pa\cdot s$	性能及应用
癸二酸	乙二醇 1，3-丙二醇 1，3-丁二醇 1，4-丁二醇 新戊二醇	高 >10 中 4 ~ 8	耐汽油、油、脂肪、紫外线性优良，耐渗透和耐迁移性能好，电性能优，用于高质量制品 与 PVC 相容性好，较易加工，用于涂布、纺织品防护
壬二酸	1，2-丙二醇 1，3-丙二醇 1，3-丁二醇 1，4-丁二醇 1，5-戊二醇 1，6-己二醇	高 >10 中 4 ~ 8	耐汽油、油和脂肪性好，用于胶黏带，其他应用与聚癸二酸酯同 比较容易加工，相容性好，应用较广泛
已二酸	1，2-丙二醇 1，3-丙二醇 1，3-丁二醇 1，4-丁二醇 1，6-己二醇 新戊二醇	高 >10 中 4 ~ 8 低 <4	耐汽油、油和脂肪性高，耐迁移，用于管材、薄膜、电缆绝缘和护套 耐油和脂肪性明显下降，可单独使用或与高黏度直接使用
邻苯二甲酸	乙二醇 1，2-丙二醇 1，3-丙二醇 1，3-丁二醇 1，4-丁二醇	低 <4 超低 <2	容易加工，耐油、脂肪性和汽油性差，在低温时柔软性下降 容易加工，用于特殊应用场合

2.4.10 松香酸酯

松香酸酯不用于热塑性塑料，而是硝酸纤维素和橡胶的增稠剂和增塑剂。

2.4.11 环氧化合物类

一些不饱和脂肪酸甘油酯（不饱和油及某些不饱和脂肪酸酯经环氧化形成带有环氧基团的环氧油和环氧酯），兼具增塑和稳定双重功能。这类化合物具有良好的耐热、耐光性能，不易被水抽出。在 PVC 中应用主要改善物料或制品的光、热稳定性；与金属皂类并用，产生协同效应，保持长期的光、热稳定性。缺点是相容性差，容易渗出使制品表面发黏，粉尘污染。目前商品化的主要有环氧甘油酯类、环氧脂肪酸单酯类、环氧四氢邻苯二甲酸酯类等，其结构和性能见表 2.7-37。

表 2.7-37 环氧化合物类增塑剂的结构和性能

名称	结构式	相对分子质量	特性
环氧大豆油（ESO）		约 1 000	光、热稳定性好，挥发性小，适合耐热、耐候制品 。但易产生表面渗出
环氧大豆油酸辛酯（ESBO）	$CH_3(CH_2)_4\overset{O}{\widehat{CH-CH}}CH_2\overset{O}{\widehat{CH-CH}}(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-CH_2\underset{}{\overset{C_2H_5}{\overset{\vert}{CH}}}(CH_2)_3CH_3$	424	热稳定性好，保留性好，用于耐候制品
环氧硬脂酸丁酯（EBSt）	$CH_3(CH_2)_7\overset{O}{\widehat{CH-CH}}(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-C_4H_9$	350	热稳定好，耐寒性好，相容性差。用于防老化制品
环氧硬脂酸辛酯（ED-3）	$CH_3(CH_2)_7\overset{O}{\widehat{CH-CH}}(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-CH_2\overset{C_2H_5}{\overset{\vert}{CH}}(CH_2)_3CH_3$	410	热稳定好，耐寒性好，相容性差。用于防老化制品

续表 2.7-37

名　称	结　构　式	相对分子质量	特　性
4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(EPS)	$OC_6H_5(COOC_8H_{17})_2$	410	相容性好，耐候性好，价格昂贵，医用无毒制品
环氧乙酰蓖麻油酸甲酯（EMAR）	$C_6H_{13}CH(OCOCH_3)CH_2CHOCH(CH_2)_7COOCH_3$	370	热稳定好，耐寒性好，主要用于农膜、人造革
环氧亚麻仁油（ELO）		约 1 000	热、光稳定性好，渗出较大，适合耐热制品

2.4.12 辅助增塑剂和增量剂

1）氯化石蜡　这类增塑剂系由石蜡烃氯化而得，具有与聚氯乙烯类似的结构，是一类增量增塑剂。挥发性小，阻燃性和电绝缘性优良，能赋予制品一定的光泽和抗张强度，可作为聚氯乙烯的辅助增塑剂，取代一部分主增塑剂，以降低成本。主要用于电缆料、地板料、软管、板材、人造革等，也可作为丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚氨酯等橡胶的增塑剂。氯化石蜡在加工时易受热分解放出氯化氢，氯化氢可催化加速聚氯乙烯树脂的劣化分解，因此在使用氯化石蜡时应配合适当的热稳定剂以防止其分解，三盐基硬脂酸铅、二盐基亚磷酸铅有良好的热稳定效果。此外，氯化石蜡与聚氯乙烯的相容性较低，制品的伸长率和耐寒性较差。表2.7-38 为氯化石蜡系列产品的基本性能。

2）氯化联苯　氯化联苯由联苯氯化而得，改变反应条件可得到一系列的衍生物，有氯含量为 18% 的单氯代联苯，也有氯含量达 71% 的十氯代联苯。用作增塑剂的为五氯代联苯和六氯代联苯，这两种化合物在室温下为高黏度无色液体，受光长期曝晒不变色，蒸气压极低，挥发性小。

氯化联苯主要用于醇酸树脂油性漆和硝酸纤维素瓷漆，增塑效率高，可赋予漆膜良好的柔韧性、耐水性和黏合性。用作聚氯乙烯增塑剂时，可提高制品的力学性能、耐水性、阻燃性和电绝缘性，但单独使用氯化联苯，得不到充分的柔软性，制品在室温下发硬，因此，通常多与邻苯二甲酸二丁酯等增塑剂并用。

3）含氯脂肪酸酯　氯化脂肪酸酯类分子中含有一个酯基，故与 PVC 的相容性优于氯化石蜡，且随着氯含量的增加，难燃性、电绝缘性更优，但耐寒性却明显降低。氯化脂肪酸酯中最具代表性的是五氯硬脂酸甲酯。

2.5　增塑剂发展品种

为配合塑料制品质量的改善和提高，增塑剂的品种不断增加。

1）高分子增塑剂　高分子增塑剂以其独特的性能受到高度重视，除聚酯增塑剂外，美国杜邦公司的 Elvoloy 树脂系列产品，不但耐溶剂抽出，不迁移，不挥发，而且可以提高 PVC 的抗张强度。用其增塑的 PVC，耐久性超过橡胶，在许多方面可以代替橡胶应用，其他如聚氨酯、氯化聚乙烯等，都可用作增塑剂。

2）高性能和多功能的增塑剂　要使塑料制品获得特定的性能，可选择多种不同性能的增塑剂配伍应用，这有一定的局限性。如为得到热稳定性优良的制品，采用一种由聚酯增塑剂和环氧化大豆油反应产物作为增塑剂，制品在 170℃、加热 90 min 不变色，在汽油中浸 24 h，只有 0.8% 的质量损失。

3）反应型增塑剂　反应型增塑剂是近年发展的新品种，但这类增塑剂变化较多，技术要求高。反应型增塑剂作为聚合组分加入，是一种永久性增塑剂，避免了一般添加型增塑剂的迁移和抽出，是今后开发的一个重要领域。

表 2.7-38　氯化石蜡系列产品的基本性能

名称	性　状	密度 /g·cm^{-3}	黏度/Pa·s	特　性
氯烃-40	浅琥珀色透明黏性液体	1.15~1.17	1.9~2.5	可溶于各种有机烃类，不溶于水
氯烃-41	黏性液体	1.13~1.16	10~20	耐寒性好，相容性好，热稳定性好
氯烃-42	浅黄色黏性液体	1.16	2.4	增量增塑剂
氯烃-43	无色或浅黄色液体	1.16	0.2	黏度低，加工操作性好
氯烃-45	浅琥珀色透明黏性液体	1.15~1.19	12.3	相容性好，耐热性、透明性和阻燃性优良
氯烃-48	浅黄色黏性液体	1.24	25	增量增塑剂
氯烃-50	浅琥珀色透明黏性液体	1.22~1.26	7~15	相容性好，增塑效率高，对主增塑剂取代量大
氯烃-54	浅黄色黏性液体	1.35	93~95	挥发性很小
氯烃-60	浅黄色黏性液体	1.35	19~21	挥发性很小
氯烃-65	浅琥珀色透明黏性液体	1.41~1.45	20~24	阻燃性极好

3　阻燃剂

阻燃剂是一类可以阻止聚合物燃烧、降低燃烧速度或提高着火点的助剂。

3.1　分类及特点

阻燃剂品种繁多，为便于选择，需加以分类。

1）按是否参与高分子材料化学反应分类　常用阻燃剂可分为：①反应型阻燃剂；②添加型阻燃剂；③膨胀型阻燃剂三大类，其中添加型阻燃剂又有无机阻燃剂和有机阻燃剂之分。

2）按阻燃剂所含元素分类　可分为有机阻燃剂和无机阻燃剂两大类。有机阻燃剂又分为含磷阻燃剂、卤系阻燃剂（含氯、溴两种）和含氮阻燃剂（包含双氰胺、氨基磺酸铵等）；无机阻燃剂分为锑化物、赤磷和磷酸类、硼化合物类、水合氧化铝类、镁化合物类、锆化合物类和铋化合物类等。阻燃剂分类如表 2.7-39 所示。

表 2.7-39　阻燃剂分类

<table>
<tr><td rowspan="10">阻燃剂</td><td rowspan="4">添加型</td><td>无机阻燃剂</td><td colspan="3">锑化物
赤磷和磷酸
硼化物（硼酸锌、次硼酸钠）
水合氧化铝
镁化合物
锆化合物、铋化合物</td></tr>
<tr><td rowspan="3">有机阻燃剂</td><td rowspan="3">磷系</td><td rowspan="2">磷酸酯类</td><td>含卤类</td></tr>
<tr><td>不含卤类</td></tr>
<tr><td colspan="2">聚磷酸铵</td></tr>
<tr><td rowspan="4">反应型</td><td rowspan="4">氯化物
溴化物</td><td rowspan="2">卤素</td><td colspan="2">氯化物</td></tr>
<tr><td colspan="2">溴化物</td></tr>
<tr><td rowspan="2">氮系</td><td colspan="2">双氰胺</td></tr>
<tr><td colspan="2">氨基磺酸铵</td></tr>
<tr><td rowspan="2">膨胀型</td><td colspan="4">单体型</td></tr>
<tr><td colspan="4">复合型</td></tr>
</table>

添加型阻燃剂以物理分散状态与高分子材料进行共混而发挥阻燃作用，分散越好，阻燃效果越好；主要包括磷酸酯类、卤化物、氧化锑、氧化锌、氢氧化铝等。为提高阻燃剂的分散性和相容性，要求阻燃剂的粒度越细越好，同时对其表面进行活化处理，提高与树脂的结合力。添加型阻燃剂的优点是使用方便，实用性广；缺点是对材料的性能有一定影响。

反应型阻燃剂则是用含有阻燃元素的化合物作为反应物参加聚合反应，进入高聚物主链或侧链，起到阻燃作用，一般以热固性树脂使用较多。其特点是阻燃稳定性好、不易消失，对材料性能影响较小，但操作和加工工艺较复杂。

膨胀型阻燃剂是近年发展较快的以磷、氮为主要成分的无卤阻燃剂。含这类阻燃剂的高聚物在燃烧时发泡膨胀，在表面形成一层均匀多孔碳质泡沫层，能隔热、隔氧、抑烟和防止熔滴行为，具有良好的阻燃效果。

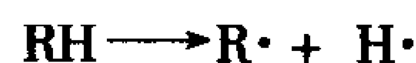
3.2　作用原理

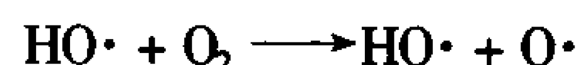
物质燃烧的三要素是可燃物、氧气和热能，三者缺一不可。因此，只要去除上述条件之一，就可阻止燃烧。阻燃剂的作用机理较复杂，至今仍有一些不能解释，一般考虑以下 4 种理论。

1）覆盖层理论　某些阻燃剂在高温下能在纤维表面形成覆盖层，具有隔绝作用，一方面阻止外界氧气供应，另一方面阻止可燃气体向外扩散，从而达到阻燃目的。如卤化磷（R_4PX）受热分解生成膦（R_3P）。膦被氧化生成膦氧化物（R_3PO），再进一步分解生成聚磷酸盐玻璃体。此玻璃体在聚合物表面形成一层保护层，使燃烧与空气隔绝，达到阻燃目的。

2）不燃性气体理论　阻燃剂受热分解产生的不燃性气体稀释了聚合物受热分解产生的可燃性气体浓度，或捕捉活泼的游离基而产生阻燃作用。

烃类聚合物在高温下分解，反应如下：


$RH \longrightarrow R\cdot + H\cdot$　链引发


$HO\cdot + O_2 \longrightarrow HO\cdot + O\cdot$　链增长


$HO\cdot + CO \longrightarrow CO_2 + H\cdot$　链支化


$H\cdot + O_2 \longrightarrow HO\cdot + O\cdot$，$O\cdot + HBr \rightarrow HO\cdot + Br\cdot$　链转移


$HO\cdot + HBr \longrightarrow H_2O + Br\cdot$　链终止

聚合物燃烧使分解产生自由基，自由基的连锁反应，使火焰继续下去，在阻燃剂作用下，自由基被捕获，燃烧停止。这一过程可用通式表示：


$$HO\cdot + HX \longrightarrow X\cdot + H_2O$$


$$X\cdot + RH \longrightarrow HX + R\cdot$$

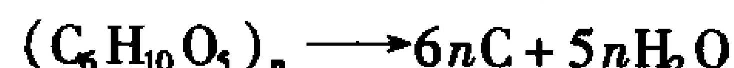
即聚合物热分解产生的氢，通过上述途径变成水，留下炭黑变成黑烟，烃类聚合物燃烧终止。

3）吸热理论　阻燃剂在高温下发生吸热反应，从而降低温度，阻止燃烧蔓延。氢氧化铝具备这种功能。带有 3 个结晶水的氢氧化铝既是聚合物的填充剂，又是无毒、阻燃剂（燃烧时无有毒、有害气体释放）。


$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O - 300\ kJ$$

由于燃烧时大量燃烧热被吸收，降低了聚合物温度，从而减缓了分解蒸发和燃烧。此外由于聚合物加入 40 份以上氢氧化铝填料，聚合物在材料中的比例减少，这也有利于提高聚合物的难燃性。

4）催化脱水理论　阻燃剂在高温下产生脱水剂，使聚合物脱水炭化，从而减少可燃性气体的产生。如用磷酸盐或重金属盐的水溶液浸渍过的纤维素，干燥后在加热时炭化变焦，难以引起生产火焰的燃烧，原因是磷酸盐引起了纤维素脱水反应，从而促进了单质炭的生成。


$$(C_6H_{10}O_5)_n \longrightarrow 6nC + 5nH_2O$$

有机磷化合物在燃烧中会发生如下分解：有机磷化合物→磷酸→偏磷酸→聚偏磷酸。

聚偏磷酸是强脱水剂，能促使有机化合物炭化，所生成的炭黑皮膜可起阻燃作用。

总之，聚合物从分解到燃烧，阻燃剂在聚合物中的阻燃作用实际上是一个十分复杂的过程，影响因素很多，实际应用时要综合考虑。

3.3　应用及举例

3.3.1　阻燃剂选用条件

作为阻燃剂应具备如下条件：

1）不降低或很少降低材料原来的物理、力学性能以及电性能；

2）阻燃剂的分解温度需适应塑料加工条件，因为它必须在塑料受强热时急剧分解发挥最大的阻燃作用，因此，热稳定性好的化合物不宜作阻燃剂，但又必须保证加工时不分解；

3）具有较好的耐候性；

4）迁移性小，即在制品中能较长期保持其阻燃效力，

不应在使用期中丧失阻燃功能；

5）与树脂的相容性好，容易分散；

6）不污染制品，无味、无毒或低毒；

7）价格低廉。

任何一种阻燃剂很难满足上述各要求，使用时应根据制品的性能特点、使用环境、加工条件等进行合理选择。

3.3.2　实例

（1）聚氯乙烯阻燃

PVC树脂中有大量氯原子而呈自熄性，但软制品因含有大量（大于30%）增塑剂，自熄性丧失。因此PVC的阻燃主要是软制品。

在PVC树脂中单独使用三氧化二锑就具有阻燃性；将氯化石蜡与其并用效果更好；透明PVC制品中则应采用磷酸酯类阻燃剂（表2.7-40、表2.7-41）。

表2.7-40　三氧化二锑/氯化石蜡阻燃剂应用实例

配方及性能	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
PVC树脂/份	100	100	100	100	100
DOP增塑剂/份	50	50	50	30	40
氯化石蜡（含氯量50%）/份	—	—	—	20	11
稳定剂/份	3	3	3	3	3
Sb_2O_3/份	—	1	3	3	3
表面电阻率/Ω	1.7×10^{13}	8.6×10^{13}	1.1×10^{14}	—	—
燃烧时间/s	20~30	2	1	—	—
氧指数/%	—	—	—	30.0	29.5

表2.7-41　磷酸酯和含卤磷酸酯阻燃剂应用实例

配方及性能	配方1	配方2	配方3	配方4
PVC树脂/份	100	100	100	100
DOP增塑剂/份	50	45	40	38
磷酸三甲苯酯/份	—	—	—	14
磷酸三（2-氯乙基）酯/份	—	5	10	—
稳定剂/份	3	3	3	3
燃烧性	燃烧	自熄	自熄	自熄

（2）聚烯烃阻燃

聚乙烯、聚丙烯等以氯化石蜡与三氧化二锑（Sb_2O_3）并用作为阻燃剂效果比单独使用氯化石蜡好。一般使用含氯量65%~75%的氯化石蜡30份或一定量溴化物时，即可达到自熄效果，但抗拉强度、柔韧性和电气性能均下降较大。含卤化合物与Sb_2O_3并用，可使阻燃总量减少。例如用70%氯化石蜡和30%Sb_2O_3共20份就能达到聚乙烯的自熄性。但由于氯化石蜡的热稳定差，体系对光和热不稳定，如果添加10%~15%四溴双酚A或衍生物，可提高稳定性，为得到自熄性聚乙烯，必须添加的阻燃剂如表2.7-42示。

表2.7-42　自熄聚乙烯阻燃剂

阻燃剂	添加量/%
四溴丁烷	2~3
四溴乙烷	4
1，2-二溴乙基苯	2~3
全氯乙烷	10
反丁烯二酸双（2，3-二溴丙）酯	10
氯化石蜡（Cl，65%~75%）	15
氯化联苯	20
全氯环戊癸烷 + 过氧化二异丙苯	0.5+0.5

氯化石蜡在200℃以上开始分解，故不能用于PP阻燃。对PP而言，芳香族溴化物的耐热性虽好，但添加量太大。因此使用全氯环戊癸烷（$C_{10}Cl_{12}$）与Sb_2O_3并用效果较好。表2.7-43为阻燃PP配方和效果。

表2.7-43　阻燃PP配方和效果

PP	$C_{10}Cl_{12}$	Sb_2O_3	燃烧速度/$cm\cdot s^{-1}$	自熄时间/s
100	0	0	燃（3.1 cm/s）	
80	20	0	燃（1.4 cm/s）	
65	35	0	自熄	37~68
77.8	20	2.2	自熄	30~195
70	20	10	自熄	3~6
60	30	10	自熄	0~2
60	20	20	自熄	4~12
50	30	20	自熄	0~10
50	10	30	自熄	16~68

（3）聚苯乙烯（PS）阻燃

PS的阻燃一般采用含卤化合物，其中含卤磷酸酯效果最佳。例如氯化石蜡、四溴乙烷和磷酸三（2，3-二溴丙）酯、四溴双酚A作阻燃剂时，不但阻燃效果好，而且透明性好，见表2.7-44。

表2.7-44　阻燃聚苯乙烯性能

配方及性能	配方1	配方2	配方3
PS/份	100	100	100
四溴双酚A/份	—	8	10
抗张强度/MPa	36.5	35.5	35.5
断裂伸长率/%	140	140	140
热变形温度/℃	77	74	69
透光率/%	89	88	88
燃烧状态	完全燃烧	自熄	自熄

（4）不饱和聚酯树脂阻燃

不饱和聚酯树脂一般采用反应型阻燃剂，四溴邻苯二甲酸酐等是主要的反应型阻燃剂，氢氧化铝则是最重要的添加型阻燃剂。.

以四溴邻苯二甲酸酐116 g、邻苯二甲酸酐38 g、顺丁烯二酸酐69 g、丙二醇122 g，置于反应釜中，在氮气保护下加热，待物料成为液态时进行搅拌。反应约5 h后得到酸值为29的不饱和树脂，然后加入0.104 g对苯二酚（阻聚剂）和106.7 g苯乙烯（交联剂），得到的混合物可以中期储存。使用时在此混合物中加入叔丁基过氧化氢等固化剂，可得到自熄性不饱和聚酯树脂。

添加型氢氧化铝对不饱和聚酯树脂的性能影响见表2.7-45。

表2.7-45　添加型氢氧化铝对不饱和聚酯树脂的性能影响

配方与性能	配方1	配方2
不饱和聚酯树脂/份	30	30
过氧化苯甲酰/份	0.6	0.6
氢氧化铝/份	53	26.5
碳酸钙/份	—	26.5
玻璃纤维（6.3 mm）/份	15	15
硬脂酸锌/份	1.4	1.4
阻燃性（ASTM-D635）	不燃	自熄
加热减量（140℃，3个月）/%	1.6	1.9

（5）新型阻燃剂的应用

1）阻燃PE电缆包覆料（XLPE）　表2.7-46为含Spinflam MF82 40%的阻燃PE电缆包覆料及ATH阻燃PE、EVA

和 PVC 的性能数据。

表 2.7-46 阻燃 XLPE 的性能

性能	XLPE(Spinflam)	XLPE(ATH)	EVA(ATH)	PVC
氧指数/%	33	32	35	35
温度指数/℃	270	255	270	260
烟指数	23	14	<20	151
烟密度				
明燃最大烟密度	150	158	50	750
阴燃最大烟密度	70	80	n.a.	885
毒性指数	5	2.2	<1	25
释放的酸气（pH 值）	>5.6	>4	4.2	2.4
电导率/μS·cm⁻¹	385	<40	31	4 500
抗拉强度/MPa	10.2	10.5	13	12.5
断裂伸长率/%	600	160	180	125
密度/g·cm⁻³	1.1	>46	1.58	1.4

2）阻燃 PP Spinflam 阻燃剂特别适用于电气阻燃材料。表 2.7-47 列出含 24% 和 28% Spinflam MF82 的阻燃 PP 的性能。

表 2.7-47 阻燃 PP 的性能

性能	未阻燃 PP	阻燃 PP 中 Spinflam MF82 含量	
		24%	28%
物理-力学性能			
密度/g·cm⁻³	0.907	1.02	1.05
维卡软化点（10 N）/℃	152	150	—
热变形温度（1.82 MPa）/℃	58	60	73
屈服点/MPa	35	32	21.2
断裂伸长率/%	200	15	—
弯曲模量/GPa	1.7	2.4	2.16
洛氏硬度（L 标度）	65	75	—
带 V 形缺口冲击强度/J·m⁻¹	2.5	1.8	3.2
电性能			
介电强度/kV·mm⁻¹	25	28	—
介电常数（50 Hz）	2.2	2.8	—
介质损耗因素（50 Hz）	1.7×10^{-2}	1.3×10^{-2}	—
体积电阻率/Ω·cm	$>10^{15}$	$>10^{15}$	—
气体腐蚀性			
酸性（pH 值）	—	—	9.26
阻燃性能			
氧指数/%	17	37	39.7
阻燃性，UL94（1.6 mm）	B	V-0	V-0
明燃烟密度	100	280	—
明燃 1.5 min 后烟密度	1	25	—
明燃 4 min 后烟密度	25	80	—
阴燃烟密度	445	490	—
阴燃 1.5 min 后烟密度	1	2	—
阴燃 4 min 后烟密度	35	190	—

3）阻燃玻璃纤维增强的 PP 表 2.7-48 为含 20% 阻燃剂和 16% 玻璃纤维的 PP 的主要性能。

表 2.7-48 阻燃玻璃纤维增强的 PP 的性能

性能	含 16% 玻璃纤维的 PP	含 20% 阻燃剂和 16% 玻璃纤维的 PP
密度/g·cm⁻³	1.00	1.17
阻燃性，UL94（1.6 mm）	B	V-0
垂直燃烧试验（3.2 mm）	未通过	通过
拉伸强度/MPa	65	65
弯曲模量/GPa	3.7	3.9
带 V 形缺口冲击强度/J·m⁻¹	80	80
热变形温度（1.82 MPa）/℃	146	134
维卡软化点（49 N）/℃	125	124

4）阻燃 TPU Spinflam MF80 和 MF82 阻燃 TPU（电线包覆层），添加量为 30% 的阻燃 TPU 的性能见表 2.7-49。这种材料还具有良好的耐油性、耐化学腐蚀性和耐磨性，容易挤出、注射和吹塑加工，可用于地铁、轮船和高层建筑等。

表 2.7-49 阻燃的 TPU（电线包覆层）的性能

性能	数值	性能	数值
密度/g·cm⁻³	1.09	介电常数（10 Hz）	3.24
肖氏硬度	90.0	明燃烟密度	212
拉伸强度/MPa	7.0	阴燃烟密度	177
伸长率/%	>300	氧指数/%	30
弯曲模量/GPa	1.75	阻燃性 UL94（1.6 mm）	V-0

3.4 使用建议

3.4.1 阻燃剂的毒性

表 2.7-50 为部分阻燃剂的毒性数据。

表 2.7-50 部分阻燃剂的毒性数据

阻燃剂名称	实验动物及方法	LD_{50} g·kg⁻¹	备注
磷酸三（2，3-二氯丙酯）	大鼠经口	2.83	毒性小，对皮肤有轻微刺激
磷酸三（2-氯乙酯）	大鼠经口	1.4	毒性略大，但美国医学会研究认为工业使用安全
磷酸三（2，3-二溴丙酯）	大鼠经口	0.05	据报道有致皮肤癌的可能性，应慎用
十溴二苯醚	大鼠经口	>15	可认为无毒
全氯环戊癸烷	大鼠经口	6	低毒
四溴双酚 A	小鼠经口	>15	
四溴邻苯二甲酸酐	大鼠经口	>0.05	毒性大
氯桥酸	大鼠经口	>1	
红磷	大鼠经口	15	毒性小或基本无毒

一般无机阻燃剂的氢氧化铝和硼酸锌无毒；氧化锑对人有强烈刺激性，对口、鼻黏膜、眼睛和人体呼吸器官偶有强烈刺激，与皮肤接触会引发皮炎，故慎用。

3.4.2 阻燃剂试验

1）极限氧指数测定 衡量塑料燃烧难易程度的标准之

一是起燃烧时的“极限氧（气）指数”，常称做“氧指数”。极限氧指数（Limiting Oxygen Index，LOI）的定义是在规定条件下使一定规格的试片能平稳持续燃烧时所必需的最低氧气的体积百分含量，即以测试中混合气体（一般 N_2+O_2）中氧气所占的体积分数的数值来表示，可通过下式得出：

$$LOI = V_{O_2}/(V_{O_2}+V_N)\times 100\%$$

显然，LOI值越大，燃烧越困难，反之亦然。根据国家标准（GB/T 2406—93），通过测试阻燃塑料的LOI评价阻燃效果。

2）炽热棒测定法　按照国标（GB 2407—80）进行。

3）水平燃烧测定法　按照国标（GB 2408—80）进行。

此外，还有垂直燃烧测定法（GB 4609—84）、点着温度测定法（GB 4610—84）和烟密度试验方法（GB 8327—87）等，可用以评价阻燃效果。

3.5　阻燃剂分述

3.5.1　含卤阻燃剂

卤素原子阻燃作用顺序为 Br > Cl > I > F，作为阻燃剂应用的有机卤化物主要是含溴和含氯化合物。含溴化合物阻燃效果最好，但价格昂贵。

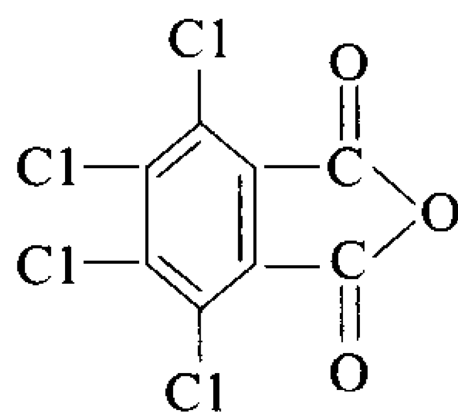
（1）含氯化合物

作为阻燃剂含氯化合物广泛用于热塑性塑料中，常用的有氯化石蜡、氯化聚乙烯、全氯环戊癸烷、四氯双酚A、氯化苯乙烯等，此外，聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯、氯化聚醚等自身具有阻燃性。含氯阻燃剂的缺点是燃烧时释放有毒气体氯化氢。

1）氯化石蜡　含氯量约70%的氯化石蜡为白色粉末，相对密度1.60~1.70，折射率为1.540~1.580（95~120℃），化学性能稳定，常温下不与水、氧化剂和稀碱溶液起反应，可溶于酮、苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳和二氯乙烷，不溶于低级酸类；含氯量40%~50%的氯化石蜡一般用作聚氯乙烯增塑剂。氯化石蜡常与三氧化二锑并用作为聚乙烯、聚苯乙烯、聚酯和合成橡胶等的阻燃剂。

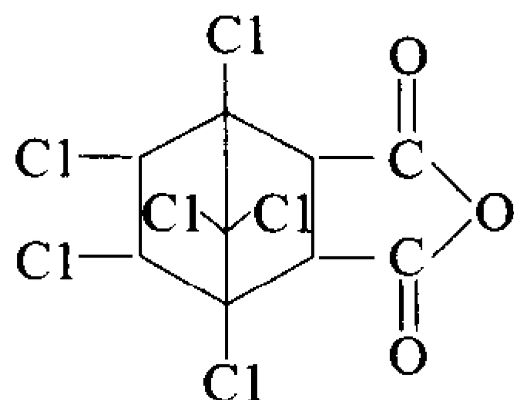
2）全氯环戊癸烷（$C_{10}Cl_{12}$）　白色结晶粉末，熔点486℃，相对密度2.02，折射率1.630，不溶于水，可溶于苯、二甲苯、甲苯和三氯乙烯中。主要用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和ABS树脂的阻燃。

3）四氯苯二甲酸酐



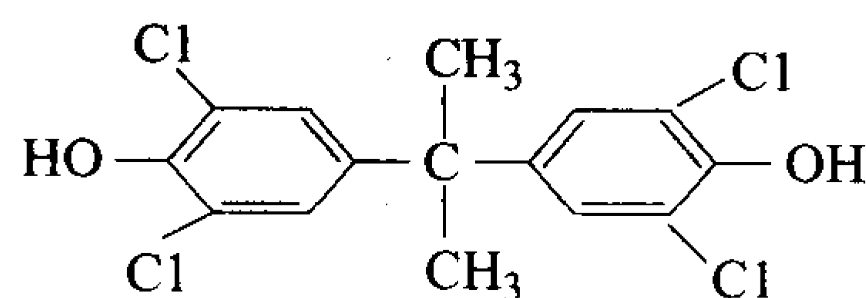
氯含量49.6%，熔点255℃，沸点371℃，微溶于水，可溶于苯、丙酮和氯苯，可作为环氧树脂和不饱和聚酯树脂的反应型阻燃剂。

4）氯桥酸酐



白色结晶固体，熔点240~241℃，含氯量57.4%，可溶于苯、己烷、丙酮和四氯化碳中。氯桥酸酐是一种反应型阻燃剂，主要用于不饱和聚酯和聚氨酯树脂，另外也可作环氧树脂固化剂。

5）四氯双酚A



白色结晶固体，熔点133~134℃，可溶于甲醇、乙醇、苯、二甲苯和含氯有机溶剂，是一种反应型阻燃剂。

6）1，5-双（氯桥）环辛烷　主要用作聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS树脂、聚丙烯酸酯类树脂、酚醛树脂、聚酯和尼龙的阻燃剂。

部分含氯阻燃剂性能见表2.7-51。

表2.7-51　部分含氯阻燃剂及所适合的聚合物

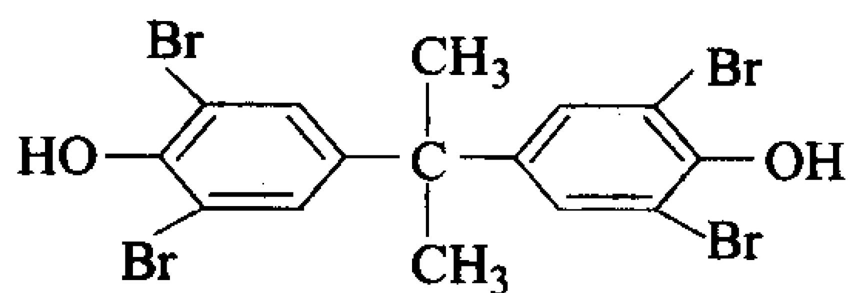
阻燃剂	适用的高聚物
含氯烷烃类	
氯乙烷	油漆、聚苯乙烯
氯丙烷	聚酯
氯化鱼油	油漆
氯化橡胶	橡胶
氯化聚氯乙烯	乙烯基树脂、织物
氯化聚异丁烯	聚氨酯
氯化聚烯烃	聚烯烃
聚氯乙烯	织物
六氯代苯	纤维素衍生物
氯化己二酸	尼龙、乙烯基树脂
二氯丁二酸	聚氨酯
三氯乙醛	聚氨酯、环氧树脂
氯化脂肪酸	聚苯乙烯
氯代芳基二胺	环氧树脂
四氯化碳、烷基醋酸酯缩合物	树脂、织物
含氯烯烃类	
氯乙烯	织物、苯乙烯、丙烯酯类树脂、聚苯乙烯、丙烯酸酯树脂
氯丙烯	橡胶、乙烯基树脂
氯丁烯和丁二烯	聚烯烃
氯丁二烯	
含氯醇、酸、醛类	
氧化季戊四醇	聚酯、聚氨酯
四氯丁基-1，4-二醇	环氧树脂
氯代苯硫酚酯	丙烯酸酯树脂、乙烯基树脂
氯代苯异氰酸酯	织物
氯代4，4′-二羟基联苯	聚酯
氯代3，3′-二异氰酸酯联苯	聚氨酯
氯代萘	织物、聚酯

（2）含溴阻燃剂

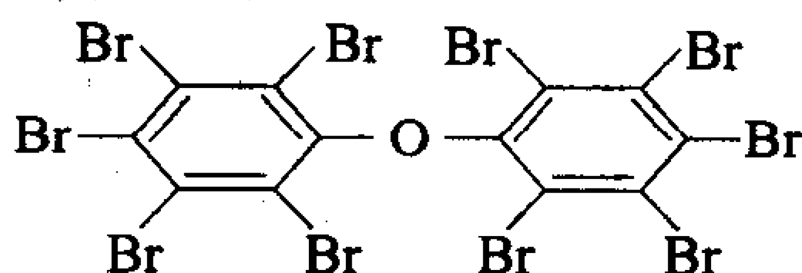
目前溴系阻燃剂品种已达60种左右，这类阻燃剂的阻燃效果一般是脂肪族 > 脂环族 > 芳香族，热稳定性则相反。一般脂肪族和脂环族含溴阻燃剂成形加工温度较低（低于200℃），而芳香族含溴阻燃剂却可高达315℃。现已开发并逐步推广的热稳定性较好且毒性较低的溴系阻燃剂有四溴双酚A和十溴联苯醚。

1）四溴双酚A　白色粉末状的反应型阻燃剂，熔点179~181℃，溴含量58.8%，开始分解温度240℃，主要作环氧树脂和聚碳酸酯的反应型阻燃剂，也可作ABS、抗冲聚苯乙

烯、AS 树脂和酚醛树脂等的添加型阻燃剂。

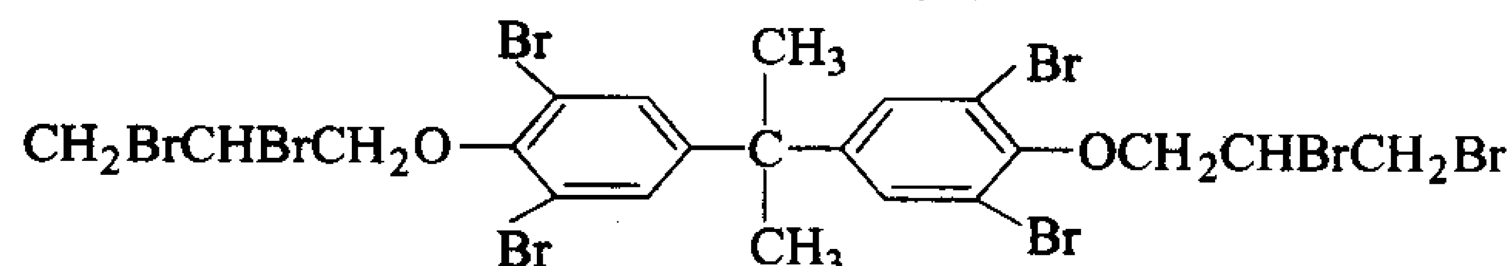


2）十溴联苯醚



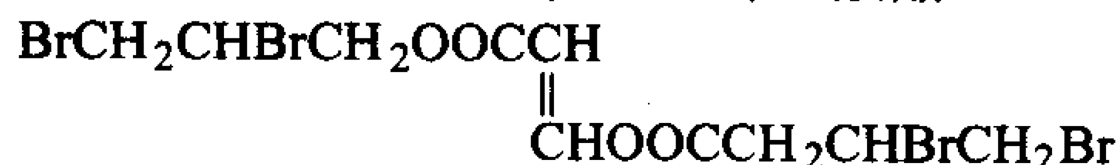
白色或淡黄色粉末的添加型阻燃剂，熔点 304～309℃，溴含量 83.3%，热稳定性好，毒性小，适应范围广。主要用作聚乙烯、聚丙烯、ABS 树脂、聚苯乙烯、环氧树脂、PET、PBT 和硅橡胶等材料的阻燃剂。若与三氧化二锑并用，效果更好。

3）四溴双酚 A（2，3-二溴丙基）醚



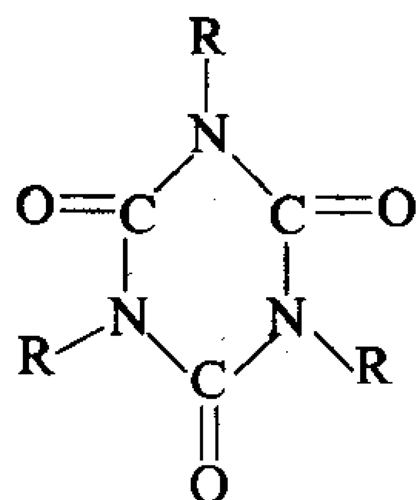
白色或淡黄色粉末状添加型阻燃剂，熔点 85～105℃，溴含量 67.77%，分解温度 270℃，主要用于聚丙烯、聚苯乙烯、AS 树脂的阻燃，也可用于聚丙烯纤维和聚酯纤维的阻燃。

4）双（2，3-二溴丙基）反丁烯二酸酯



白色粉末状反应型阻燃剂，溴含量 62%以上，热分解温度 220℃，熔点 63～68℃，主要用作 ABS、AS 树脂反应型阻燃剂，也可作为聚丙烯、聚苯乙烯、环氧树脂和不饱和聚酯树脂等的添加型阻燃剂。

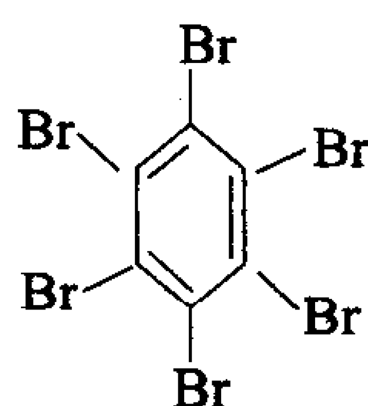
5）三（2，3-二溴丙基）异氰酸酯



（式中：R = $CH_2BrCHBrCH$—）

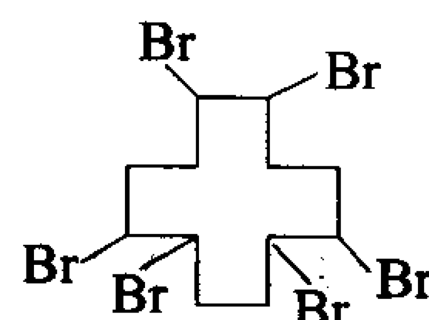
白色结晶粉末状含溴、含氮添加型阻燃剂。熔点 100～110℃，含溴量 66%，分解温度 284℃。其熔点较低，分解温度较高，阻燃效果好。主要用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯泡沫塑料、聚碳酸酯和聚酯等的阻燃。

6）六溴苯



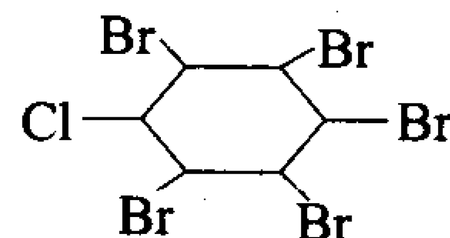
白色至浅黄色粉末状添加型阻燃剂。熔点 320～326℃，溴含量 87%，分解温度 265℃，不溶于水和其它有机溶剂。可用于聚乙烯、聚丙烯、ABS 树脂、聚苯乙烯、环氧树脂和不饱和聚酯树脂等的阻燃。

7）六溴环十二烷（HBCD）



白色结晶粉末，熔点 198～208℃，溴含量 76%，分解温度 230℃。主要用作聚苯乙烯泡沫塑料和聚丙烯纤维的专用阻燃剂。

8）一氯五溴环己烷

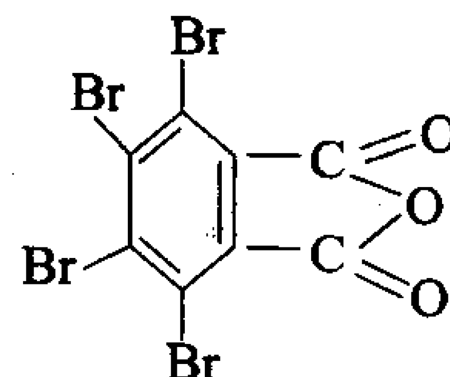


白色粉末，熔点 190～195℃，含溴量 77.87%，含氯量 6.82%，不溶于水。主要用作聚苯乙烯和聚苯乙烯泡沫塑料的阻燃。用量很小，在聚苯乙烯树脂中加入 1.5%～2%（质量分数），即有良好阻燃效果。

9）四溴双酚 S　白色粉末，溴含量 56.5%，熔点 287～290℃，开始分解温度 294℃，热稳定性比四溴双酚 A 好，但毒性较大，微溶于水，可溶于甲醇、乙醇、卤代烃和氢氧化钠。

主要作为环氧树脂和不饱和聚酯树脂的反应型阻燃剂，也可用于聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯树脂中作为添加型阻燃剂。

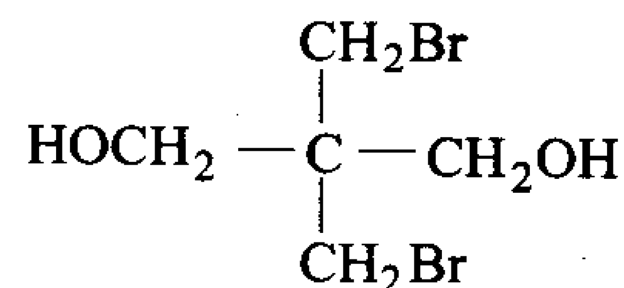
10）四溴苯二甲酸酐



白色粉末，含溴量 68.9%，熔点 279～280℃，不溶于水及脂肪族碳水化合物溶剂，可溶于硝基苯、二甲基甲酰胺，微溶于丙酮、二甲苯和氯代溶剂，是一种重要的反应型阻燃剂。可用于饱和聚酯、不饱和聚酯和环氧树脂作反应型阻燃剂，也可作为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和 ABS 树脂的添加型阻燃剂。

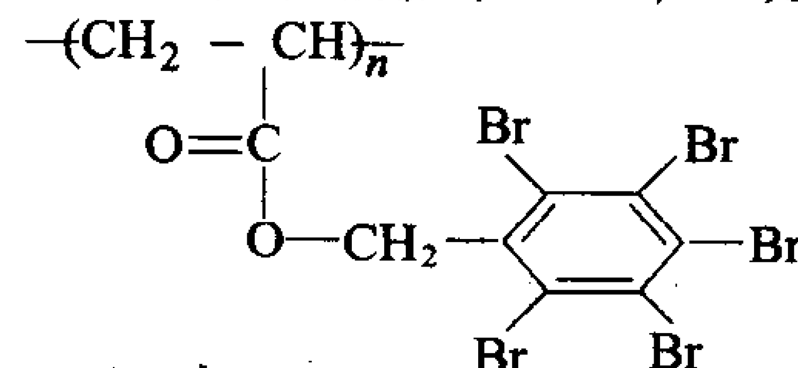
11）四溴双酚 A 双（羟乙氧基）醚　白色粉末，熔点 115～118℃，开始分解温度 311℃，热稳定性良好。微溶于水，可溶于苯和丙酮。可作为聚酯、环氧树脂、ABS 树脂、聚氨酯树脂和聚酯纤维的反应型阻燃剂．

12）二溴新戊二醇



又名 2，2-双（溴甲基）-1，3-丙二醇，白色结晶粉末，熔点 109℃，含溴量 61.01%，溶于甲醇、丙酮及热水中，微溶于冷水，热分解温度为 220℃。对人眼、皮肤无刺激，可用于不饱和聚酯树脂、热塑性聚酯树脂和聚氨酯树脂作为反应型阻燃剂。由于其结构的特殊，制成的聚合物具有出色的阻燃性、光稳定性和耐化学药品性。

13）聚丙烯酸五溴苯基酯（FR-025）　是一种聚合型阻



燃剂。为白色流动粉末，不溶于一般有机溶剂，溴含量70%，与树脂的相容性好，耐热性、耐候性、耐化学药品性良好。

其他含溴阻燃剂见表2.7-52。

表2.7-52 部分含溴阻燃剂及所适合的聚合物

含溴阻燃剂	聚合物
溴化铵	所有塑料
四溴乙烷	PS、PE、PP、环氧树脂
六溴代戊二烯	聚酯
五溴甲苯	聚氨酯
溴代邻苯二甲酰亚胺	聚酰胺
四溴对苯酚	环氧树脂、聚酯
四溴双酚A双（烯丙基）醚	聚苯乙烯等
二溴甲苯基缩水甘油酯	环氧树脂、不饱和聚酯等
三溴苯酚	环氧树脂、聚氨酯等
四溴丁烷	PS、泡沫塑料
三（2，3-二溴丙基）磷酸酯	PS、不饱和聚酯等
双（2，3-二溴丙基）丁烯二酸	PP、PS、不饱和聚酯
1，2-二溴乙烷	各种树脂
三（2，3-双溴丙基）磷酸盐	PS、PVC、PE
三（2-溴乙基）磷酸盐	聚酯、环氧、酚醛
五溴二苯醚	PVC、LDPE、PP、环氧树脂、聚氨酯等
三（2，3-二溴丙基-1）-异氰脲酸酯	PP、PS、ABS、PMMA等
溴代环氧树脂	层压板胶黏剂及涂料

3.5.2 含磷阻燃剂和卤-磷阻燃剂

含磷阻燃剂包括：含卤磷酸酯、非含卤磷酸酯、磷酸铵、聚磷酸铵、磷、氧化磷和磷盐等。含卤磷酸酯挥发性低，无色，无味，耐水解，但耐热性较差，非含卤磷酸酯耐热性较好，具有增塑性，主要用于聚氯乙烯树脂。典型含卤和非含卤磷酸酯性能见表2.7-53。

表2.7-53 含卤和非含卤磷酸酯性能

种类	名称	相对分子质量	酸/%	卤素/%
含卤磷酸酯	三（β-氯乙基）磷酸酯	286	10.8	37（Cl）
	三（2，3-二溴丙基）磷酸酯	608	4.4	68.8（Br）
	三（2，3-二氯丙基）磷酸酯	431	7.2	19.1（Cl）
	三（2，3-氯溴丙基）磷酸酯			
	四羟甲基氯化磷			
非含卤磷酸酯	磷酸三辛酯	434	7.1	
	磷酸丁乙醚酯	398	7.8	
	磷酸辛基二苯酯	362	8.6	
	三（甲苯基）磷酸酯			
	三（二甲苯基）磷酸酯			
	三（异丙苯基）磷酸酯			
	三（苯基）磷酸酯			
	磷酸三丁酯			

1）三（β-氯乙基）磷酸酯　浅黄色油状液体，可溶于醇、酮、氯仿、四氯化碳和芳烃中，不溶于一般脂肪烃，在水中溶解度为4.64%（20℃）。由于分子中同时含有磷和氯，故阻燃效果显著，可用作聚氨酯、酚醛树脂、聚醋酸乙烯、醋酸纤维素和聚氯乙烯等的阻燃剂。

2）三（2，3-二氯丙基）磷酸酯　浅黄色黏稠液体，相对密度（25℃）1.51，闪点251.7℃，折射率1.5，皂化值790.6 mgKOH/g，可溶于氯代溶剂，具有中等毒性，不易挥发和水解，对紫外线稳定性良好。主要用作不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯和酚醛树脂等的阻燃剂。

3）三（2，3-二溴丙基）磷酸酯　淡黄色黏稠清澈透明液体，折射率1.57，不溶于水和烃类溶剂，可溶于卤代烃、醇、酮和芳香族溶剂，毒性较大，可用作聚苯乙烯泡沫塑料、聚乙烯、聚丙烯和聚氨酯树脂的阻燃剂。

4）四羟甲基氯化磷　对棉纤维有良好的阻燃效果，如与含氮化合物并用，可赋予棉织物长久的阻燃性能。

5）磷酸三（2-乙基己基）酯（或磷酸三辛酯）　为磷酸三烷基酯，折射率1.44～1.45，闪点>185℃，主要用作聚氯乙烯、聚醋酸乙烯和合成橡胶的低温阻燃增塑剂。

6）三苯基磷酸酯　主要品种有三甲苯基磷酸酯、三（二甲苯基）磷酸酯、三苯基磷酸酯和三（异丙苯基）磷酸酯等。

三甲苯基磷酸酯的闪点>225℃，是聚氯乙烯的主要阻燃增塑剂，耐候性和耐污染性能好，但有毒，低温性能较差，与耐寒增塑剂并用，可提高使用性能；三（异丙苯基）磷酸酯也是一种性能优良、来源丰富和用途较为广泛的阻燃增塑剂。

7）四羟甲基氢氧化磷　等摩尔四羟甲基氮化磷和氢氧化钠反应制得。主要用于棉织品、涤棉织品等的阻燃处理。

8）丙烯酰胺磷酸酯　其主要成分为*N*-羟甲基二甲基磷酸基丙酰胺，无毒，对人体安全可靠，是一种性能优良的棉织品持久性阻燃剂。也可用于处理涤纶纤维。

3.5.3 无机阻燃剂

1）氢氧化铝或水合氧化铝　白色细微结晶粉末，平均粒径1～20 μm，相对密度2.42，折射率1.57，pH值（30%浆料）9.5～10.5，200℃开始脱水，吸热量约2 000 J/g。在200℃上放出三分子结晶水，可以吸收大量热，降低温度，从而防止塑料的着火和火焰的蔓延。可作为环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯、ABS树脂、丙烯酸树脂、PVC、PE、PP、聚氨酯软质泡沫、PAN等多种塑料的阻燃剂。其来源广泛，价格便宜，除具有阻燃效能外，还有减少烟雾和有毒气体的作用。但本品的阻燃能力不太强，需添加高达40～60份，有损塑料的力学强度，增加成本。用硅烷类或钛酸酯类偶联剂对其进行表面处理，可改善与树脂的结合性和加工性，使之兼具阻燃和填充双重功能，赋予制品优良的阻燃性、电性能、力学性能、耐热性和耐候性等综合性能。

2）氢氧化镁［$Mg(OH)_2$］　氢氧化镁是一种无色六角结晶体，不溶于水，溶于酸和铵盐溶液，相对密度为2.36，平均粒径<3 μm，热分解温度340℃，分解时生成的氧化镁和水在塑料中起阻燃和抑烟作用。作为阻燃剂的氢氧化镁可用氯化镁溶液加氢氧化钠或氢氧化铵溶液沉淀而制得。其阻燃机理为：

① 阻燃剂分解后产生较多不燃气体或高沸点液体覆盖于高聚物表面、隔绝氧和可燃物的扩张；

② 阻燃剂产生不燃气体，冲淡燃烧区可燃气体和氧的浓度；

③ 阻燃剂吸热或升华，降低高聚物表面温度，使之难燃或减缓燃烧速度。

由此可见，氢氧化镁对于燃烧的三个必要条件：氧、热和可燃物都有抑制作用，同时它还能捕捉燃烧反应中产生的自由基，降低反应活性，切断氧化连锁反应。

氢氧化镁对树脂有良好的阻燃作用，主要用于PE、PP、PS、PVC、ABS乙-丙共聚物等制品中，具有良好的阻燃效果。阻燃作用与$Al(OH)_3$相似，若将$Mg(OH)_2$与$Al(OH)_3$按1:1比例并用，阻燃协同效果好。

3）氧化钼和钼酸铵　氧化钼和钼酸铵可作为氧化锑的代用品和辅助阻燃剂，兼具阻燃剂和抑烟剂双重功能。适用于聚氯乙烯、不饱和聚酯等塑料。与氧化锑或氢氧化铝并用有协同效应，可降低成本，提高阻燃性，减少发烟量。

4）三氧化二锑（Sb_2O_3）　三氧化二锑为白色粉末，相

对分子质量292。典型的化学组成为：三氧化二锑98%～99%，四氧化二锑1.5%，三氧化二铁0.01%，砷0.35%，铅0.1%，硫0.1%。平均粒径1～3 μm，相对密度5.2～5.7，熔点652～656℃，沸点1 456℃，折射率2.087，加热损失（105℃，2 h）0.1%。不溶于水、醇、稀硝酸和有机溶剂，溶于浓硫酸、浓盐酸、碱（氢氧化钠、氢氧化钾）及酒石酸溶液。

三氧化二锑为应用广泛的添加型阻燃剂，适用于PE、PP、PS、PVC、聚酯、环氧树脂、聚氨酯等塑料。单独使用的阻燃效果低，与磷酸酯、含氯化合物（如氯化石蜡、多氯联苯、全氯环戊癸烷等）、含溴化合物（如六溴联苯、六溴苯）并用，有良好的协同效应，阻燃效能显著提高。三氧化二锑与氯化物或溴化物并用时，生成氯化锑或溴化锑，都是反应性和挥发性物质，固态可促进卤素移动和碳化物生成，气态可以捕捉自由基，这些反应都有助于阻燃。

5）硼酸锌　硼酸锌为白色粉末，相对分子质量434.75，氧化锌含量37.3%，三氧化二硼含量48.1%，平均粒径2～10 μm，相对密度2.69，折射率1.58～1.59，在冷水中溶解度极低，在热水中可缓慢溶解形成含1% B_2O_3 的溶液，属廉价阻燃剂，可作为三氧化二锑的代用品，对卤化聚合物有良好的阻燃性，在不饱和聚酯中可完全代替三氧化二锑，在软质聚氯乙烯树脂中也可部分代替三氧化二锑以降低成本。在260℃以上仍能保持其结晶水，故适于高温加工需要。其效能虽不及三氧化二锑，但价格只有三氧化二锑的1/3，与含卤阻燃剂并用有协同效应。适用于不饱和聚酯、聚氯乙烯、环氧树脂、聚烯烃、聚碳酸酯、聚氨酯、ABS树脂等阻燃，本品无毒。

6）偏硼酸钡　可作为氧化锑的廉价代用品，与含卤阻燃剂并用有协同效应，阻燃效能不及氧化锑，主要用来代替部分氧化锑以降低成本。适用于不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、聚氯乙烯、ABS树脂、丙烯酸树脂、聚醋酸乙烯酯、聚氨酯等塑料。本品有抗微生物的作用。

7）赤磷　赤磷，又名红磷，是阻燃剂中唯一能单独使用的无机阻燃剂。其阻燃作用机理与有机磷化合物一样，即赤磷受热发生分解，生成聚偏磷酸。如：赤磷 $\xrightarrow{\Delta}$ 磷酸 $\xrightarrow{\Delta}$ 偏磷酸 $\xrightarrow{\Delta}$ 聚偏磷酸。

聚偏磷酸是不易挥发的稳定化合物，在燃烧物表面形成隔离层。另外由于聚偏磷酸脱水作用促进炭化，在表面形成炭化膜，使燃烧物与空气隔绝，也起到阻隔作用。

赤磷作为阻燃剂主要用于环氧树脂、聚酯树脂等热固性树脂中，一般赤磷存在吸湿性、易着色性、爆炸性等缺点，作为阻燃剂使用的赤磷需在表面包覆一层树脂，并同白色阻燃剂混合，使其原赤紫色消失，成为浅灰色和近似白色。

一般赤磷适合色调要求不太严格的制品，在树脂中添加2%～3%就可得到良好的阻燃效果；近年赤磷开始用于环氧树脂、不饱和聚酯、尼龙等树脂阻燃，也取得较好效果，既达到阻燃要求，又降低成本，但一般用于带色的产品。

此外，还有硫酸镁及水合物，适合作丙烯酸树脂、不饱和聚酯和聚氨酯等塑料的添加型阻燃剂。

3.5.4　有机硅类无机阻燃剂

几乎所有阻燃剂都会使树脂基材的力学性能，尤其是冲击强度恶化。另外有时材料虽具有良好的阻燃性能，但燃烧时生成大量烟雾和有毒气体，如卤、锑体系。因此非卤阻燃剂日益受到重视。在聚烯烃中采用硅阻燃剂，不仅可大大改善材料的阻燃性能及抑烟性，而且可提高树脂基材所需的性能。

1）硅合氧化锑　硅合氧化锑，又名氧化锑二氧化硅复合物，白色粉末，二氧化硅表面熔合一层氧化锑的产物，氧化锑和二氧化硅含量各50%，相对密度3.6，粒度（325目筛余物）0.3%。可作为兼具阻燃和着色双重功能的助剂，适合PVC、氯乙烯共聚物、氯化聚酯、磺化聚乙烯、环氧树脂、聚氨酯等塑料。在聚氯乙烯中用量为4%～8%即可获得良好阻燃性。

2）SFR-100阻燃剂　SFR-100阻燃剂是美国通用公司生产的一种聚硅氧烷聚合物，外观为透明黏稠状液体，通常与一种或多种协同剂（硬脂酸镁、聚磷酸铵与聚戊四醇的混合物、氢氧化铝等）并用。这种阻燃剂可通过类似于互穿于聚合物网络（IPN）部分交联机理而结合到聚合物基材中，从而限制阻燃剂的运动，使其不发生迁移。

SFR-100适合阻燃聚烯烃，只需很少用量即可满足一般阻燃要求，并保持基材原有性能；若增加用量，可赋予聚合物优异的阻燃性和抑烟性。

3.5.5　膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂通常含有炭化剂、炭化催化剂及膨胀剂三种组分。炭化剂为膨胀多孔炭层的炭元。一般是含碳丰富的多功能团（如-OH）物质。季戊四醇（PER）及其二缩醇、三缩醇是常用的炭化剂。炭化剂可以单独或在炭化催化剂作用下加热成炭。炭化催化剂一般是可在加热条件下释放无机酸的化合物。无机酸要求沸点高，而氧化性不太强。聚磷酸铵（APP）为常用的炭化催化剂。膨胀剂为受热下放出惰性气体的化合物，一般是胺类和酰胺类物质，如尿素、蜜胺、双氰胺及其衍生物。

膨胀阻燃剂受热时，炭化剂在炭化催化剂作用下脱水成炭，炭化物在膨胀剂分解的气体作用下形成膨松、有封闭结构的炭层，该炭层可以阻止聚合物形成膨松、有封闭结构的炭层。该炭层可以阻止聚合物与热源间的热传导，降低聚合物的热降解速度，另外，多孔炭层可以阻止气体扩散，即阻止热降解产生的可燃气体向外部扩散，同时阻止外部氧气扩散到聚合物表面。一旦燃烧得不到足够的燃料及氧气，燃烧的聚合物便会自熄。

由于膨胀型阻燃聚合物中的膨胀型阻燃剂系添加到树脂相中，并不像膨胀型阻燃涂料，只覆盖于被阻燃材料的表面，所以膨胀型阻燃剂应具备以下性质：

1）热稳定性好，故经受聚合物加工过程中200℃以上的高温；

2）由于聚合物热降解要释放大量的挥发性物质，并形成残渣，因而该过程不应对膨胀发泡过程产生不良影响；

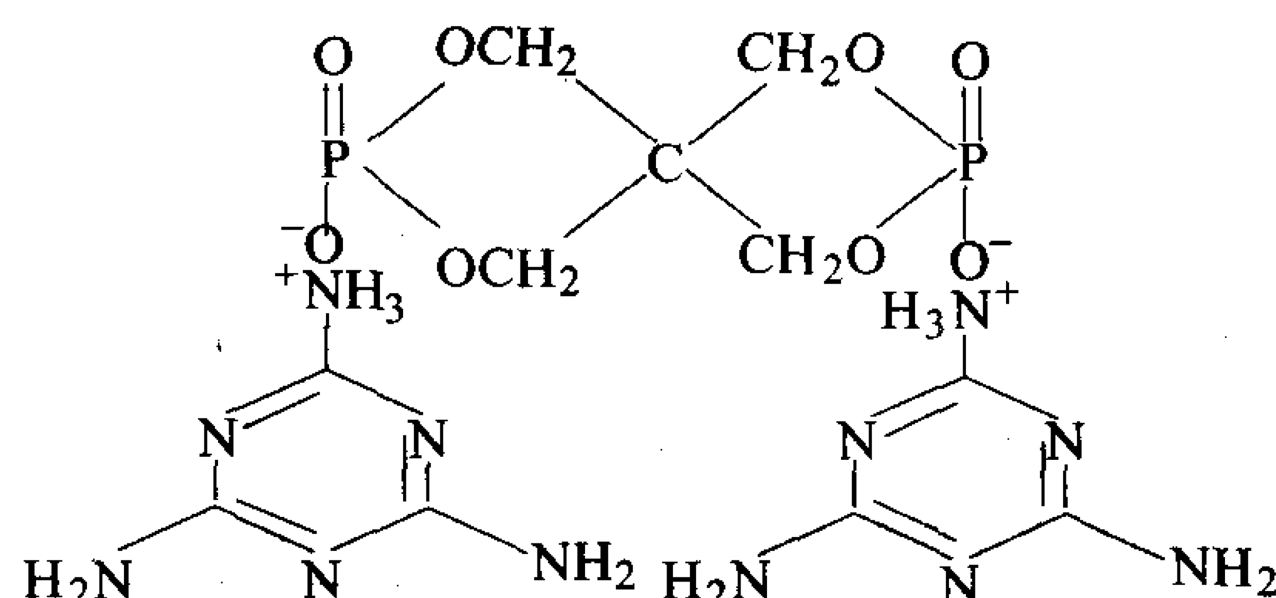
3）尽管该类阻燃剂系均匀分布在聚合物中，但在材料燃烧时要能形成一层完全覆盖于材料表面的膨胀炭层；

4）阻燃剂必须与被阻燃高聚物有良好的相容性，不能与高聚物中添加剂产生不良作用，不能过多恶化材料的物理、力学性能。

实验表明，阻燃剂必须与高聚物类型相匹配，才能有效地发挥其阻燃功效，这种匹配性包括其热行为、受热条件下形成的物质及其他等。

（1）单体型膨胀阻燃剂

1）2，4，8，10-四氧-3，9-二磷螺环［5、5］十一烷-3，9-二氧-3，9-二三聚氰胺盐（CN-329）　此化合物的结构式为：



CN-329可适用于PP，它在PP加工温度下稳定，不迁移，所得阻燃PP密度低（1.03 g/cm³），且具有良好的电器性能。以30%的CN-329阻燃PP，材料的氧指数达34%，阻燃等级达UL94V-0级，而生烟性与未阻燃PP相当（表2.7-54），表2.7-55为CN-329阻燃PP的配方及性能。

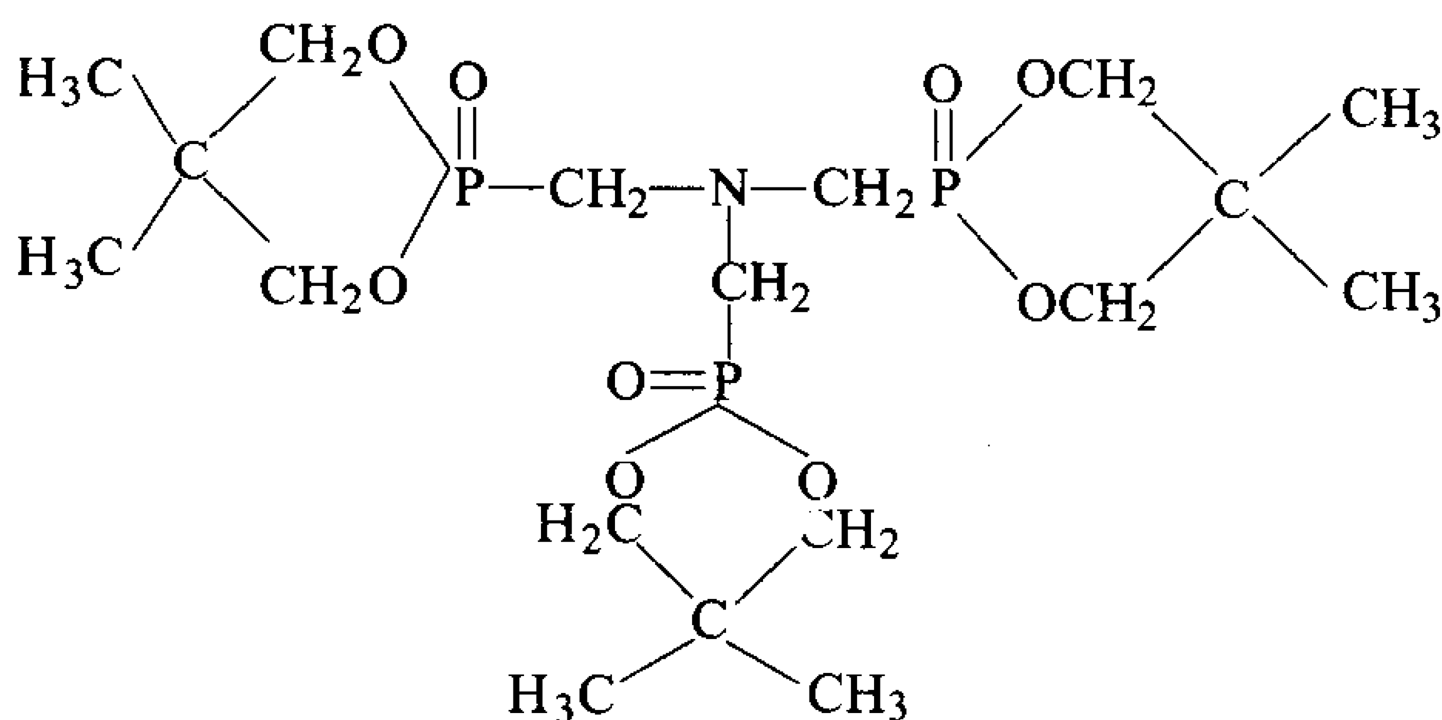
表2.7-54 以30%的CN-329阻燃的PP的性能

性能	未阻燃PP	30%CN-329阻燃PP
密度/g·cm⁻³	0.92	1.03
熔流指数/g·(10 min)⁻¹	4.3	3.3
热变形温度（0.455 MPa）/℃	102	129
拉伸强度/MPa	38.7	33.9
弯曲模量/GPa	1.13	2.55
断裂伸长率/%	22	15
弯曲疲劳（1%）（10⁶循环）	9.5	4.2
冲击强度/J·m⁻¹		
无缺口	47.9	47.9
带V型缺口	1.197	23.9
氧指数/%	<18	34
阻燃性UL94		
3.2 mm	燃烧	V-0
1.6 mm	燃烧	V-0
最大烟密度 D_m（NBS烟箱）		
明燃	50	80
阴燃	660	720

表2.7-55 CN-329阻燃PP的配方及性能

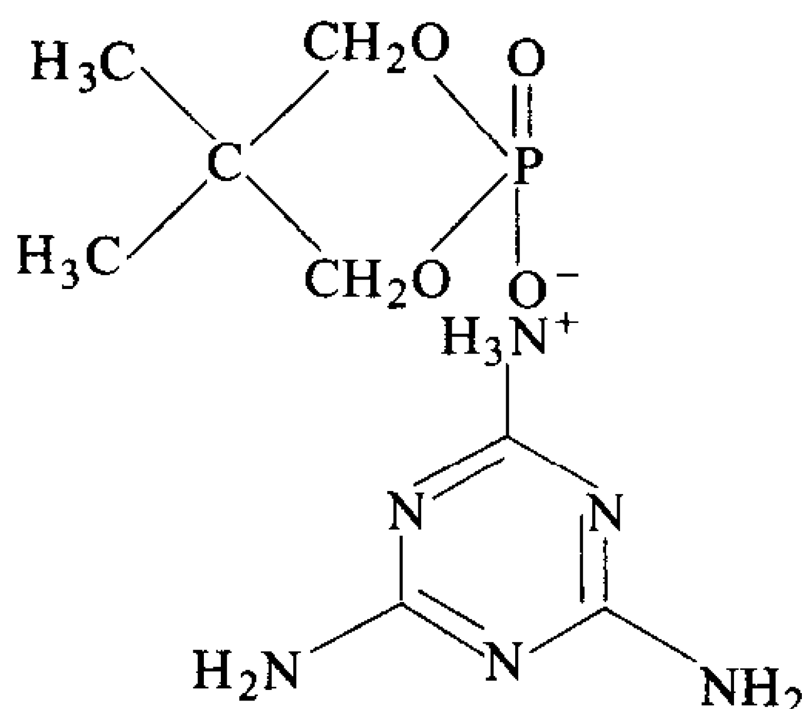
试样号	1（未阻燃）	2	3
配方			
聚丙烯/kg	3	1.92	2.21
CN-329/kg		0.48	24
季戊四醇/g		96	
硼酸锌/g			50
硬脂酸钙/g		5	5
抗氧剂/g		5	5
阻燃性能			
氧指数/%	17.5	29.0	27.5
阻燃性UL94（3.2 mm）	燃烧	V-1	V-1
物理-力学性能			
拉伸强度/MPa			
屈服	36.6	19.0	24.3
断裂		29.6	31.3
断裂伸长率/%		18	20
弯曲强度/MPa	39.6	62	60
电性能			
体积电阻率/Ω·cm		1.3×10^{16}	2.5×10^{16}
表面电阻/Ω		1.7×10^{16}	2.6×10^{13}
介电常数（10⁶ Hz）		2.32	2.08
介质损耗因素（23℃，50Hz）		7×10^{-3}	6×10^{-3}

2）三（新戊二醇磷酸酯-P-亚甲基）胺（TNGPA） 结构式如下：



此阻燃剂为白色晶体，熔点为249℃（DSC法测定），不溶于水、乙醇、丙酮、氯仿、苯和二甲基亚砜，易溶于醋酸和三氟醋酸，含磷为18.5%，含碳为2.8%。它的热失重温度如下：1%（217.7℃），5%（250.0℃），10%（260.5℃），20%（269.9℃），50%（280.6℃），在260～280℃内，剧烈分解。

3）新戊二醇磷酸酯三聚氰胺盐 此阻燃剂的结构式为：



以上的单体阻燃剂中一般都含有自由的、可离子化的氢的衍生物才能在加热情况下产生膨胀情形。

（2）混合型膨胀阻燃剂

现在国际市场上有多种混合型膨胀阻燃剂，其中有代表性的有Hoechst Celanese公司的Exolit IFR-10和Exolit IFR-11及Montedison公司的Spinflam MF-82。这两类阻燃剂均为白色流散型粉末，磷含量19%～21%，碳含量16%～18%，密度约1.7 g/cm³，分解温度为240～270℃，平均粒径为12～14 μm（Spinflam），均主要适用于阻燃聚丙烯，为使材料达到UL-94V-0阻燃剂，用量为25%～30%。

1）Exolit IFR-10和Exolit IFR-11 表2.7-56为Exolit IFR-10和Exolit IFR-11的主要性能。

表2.7-56 Exolit IFR-10及IFR-11的主要性能

性能	指标	
	Exolit IFR-10	Exolit IFR-11
外观	流散型粉末	流散型粉末
磷含量/%	20	19
分解温度/℃	240	≥240
密度/g·cm⁻³	1.7	1.7
平均粒径/μm	12	14
热质量损失温度/℃		
1%	240	245
5%	295	286
10%	325	316
50%	540	535

Exolit IFR-10可用于PE、PP、TPU、EPDM及 EVA，Exolit IFR-11 可用于 PP，为使被阻燃材料达到 UL94V-0 级，所推荐的阻燃剂用量如表 2.7-57 所示。

表 2.7-57 推荐的阻燃剂用量

树 脂	阻燃剂用量/（份/100 份树脂材料）	
	Exolit IFR-10	Exolit IFR-11
PP	25～30	25
LDPE	30～36	
EVA	25～28	
TPD	30～35	
弹性体	30～40	

表 2.7-58 为以 Exolit IFR-10 和脂环族氯化物及 DBDPO 阻燃的 PP 的组成及性能对比。

表 2.7-58 分别用 Exolit IFR-10、脂环族氯化物及 DBDPO 阻燃的 PP 的组成和性能

序 号	1	2	3	未阻燃试样
配方/份				
Exolit IFR-10	30.0			
脂环族氯化物		38.0		
DBDPO			25.0	
Sb_2O_3		4.0	8.0	
硼酸钙		6.0		
PP（MFI = 9～10）	70.0	52.0	67.0	100
阻燃性能				
氧指数/%	33.1	29.7	26.4	17.6
阻燃性 UL94	V-0	V-0	V-0	NR
平均燃烧时间/s	1.0	2.4	1.9	续燃
生烟量（透光度）/%	98	75	60	90
力学性能				
热变形温度（1.82 MPa）/℃	126	148	130	122
屈服点/MPa	27	20	27	34
伸长率/%	14.4	10.4	7.3	16.5
弯曲强度/MPa	52	46	55	55
弯曲模量/GPa	2.03	2.73	1.54	1.26
带 V 形缺口冲击强度/J·m⁻¹	16.2	10.8	21.6	59.4
邵氏硬度	30.7	74.0	72.0	69.2
密度/g·cm⁻³	1.04	1.26	1.20	0.90

表 2.7-57 中数据表明，与脂环族氯化物及 DBDPO 阻燃的 PP 相比，Exolit IFR-10 阻燃的 PP 具有较高的氧指数和低得多的平均燃烧时间，密度约低 20%，而且生烟量与未阻燃的 PP 不相上下。

也可采用 Exolit IFR-11 阻燃 PP 及 Exolit IFR-10 阻燃 LDPE 及 HDPE，这些阻燃材料的配方、阻燃性能、力学性能及电性能见表 2.7-59。

表 2.7-59 阻燃 PP、LDPE 及 HDPE 的性能

名称	PP	阻燃 PP	LDPE	阻燃 LDPE	HDPE	阻燃 HDPE
配方/份						
PP	100	75				
LDPE			100	70		
HDPE					100	65
Exolit IFR-10				30		35
Exolit IFR-11		25				

续表 2.7-59

名称	PP	阻燃 PP	LDPE	阻燃 LDPE	HDPE	阻燃 HDPE
阻燃性能						
氧指数/%	17.6	33.1	17.9	25.9	17.9	28.0
阻燃性 UL94	NR	V-0	NR	V-0	NR	V-0
生烟量(透光度)/%	99	98	99	98	99	98
物理-力学性能						
熔体流动速率/g·(10 min)⁻¹	10.6	9.9	8.7	6.6	16.0	9.9
拉伸强度/MPa	34	30	10.4	9.7	26	20
断裂伸长率/%	11.0	8.4	197	115	16.9	5.0
弯曲强度/MPa	48	58	7.6	10.4	28	38
弯曲模量/GPa	1.8	1.8	0.133	0.208	0.625	1.6
带 V 形缺口冲击强度/J·m⁻¹	38	32	—	—	60	27
热变形温度/℃	121	136	107	104	103	125
邵氏硬度	69	73	42	50	62	65
密度/g·cm⁻³	0.90	1.02	0.92	1.07	0.93	1.13
电性能						
体积电阻率/Ω·cm	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{15}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$
介电强度/(V/mm)	666	636	576	519	610	486
介电常数(10 Hz)	2.30	2.31	2.14	2.65	2.07	2.52
介质损耗因素(10 Hz)	5.0×10^{-1}	4.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1.0×10

以 Exolit IFR-10 阻燃 LDPE 及 HDPE，其阻燃效率与阻燃 PP 相似。当阻燃剂含量为 30%～35%时，阻燃性可满足大部分使用场所的要求，生烟量不因加入阻燃剂而增大。该阻燃剂对阻燃材料的物理-力学性能及电性能的影响与常用溴系阻燃剂相仿，抗拉强度降低 10%～20%，抗弯强度提高约 35%，抗弯模量提高 50%～150%，冲击强度约下降 50%。

2）膨胀型阻燃剂 Spinflam MF82 是意大利 Montedison 公司销售的膨胀型阻燃剂，其特点与 Exolit IFR 系列相似，它们有以下优点：①阻燃效率高，用量低，能使火焰很快自熄，且不产生滴落；②低烟，低毒，不释出腐蚀性气体；③不产生对人体细胞诱变物；④不迁移至阻燃材料表面；⑤被阻燃材料密度低；⑥对被阻燃材料的力学性能、电器性能、抗紫外线能力及加工性能影响较小，可用于各种塑料的阻燃，其性能见表 2.7-60。

表 2.7-60 Spinflam MF82 的主要性能

性 能	指 标
外观	白色流散型粉末
磷含量/%	20
氮含量/%	16
堆密度/kg·m⁻³	630
粒度分布/%	
＜100 μm	100
＜50 μm	75
平均粒径/μm	40
分解温度/℃	＞270

① 阻燃 LDPE Spinflam MF82 用于阻燃 LDPE，可得到具有优良阻燃性能、对材料的各种使用性能影响较小的阻燃材料。

② 阻燃电缆包覆料 Spinflam 阻燃剂能满足核电厂和地下军事设施等对无卤阻燃电缆的要求。含 40%的 Spinflam 的电缆性能生烟量比 PVC 低得多，是理想的电缆包覆材料。

③ 阻燃 PP　Spinflam 阻燃剂特别适合要求无腐蚀性气体的释放场合，用它阻燃的 PP 抗弯模量增加 28%～40%，可代替尖端电子应用中的昂贵材料。

④ 阻燃玻璃纤维增强的 PP　用 Spinflam MF82 阻燃的玻璃纤维增强的 PP 不仅具有良好的加工性能和热力学性能，而且具有优异的尺寸稳定性。

⑤ 阻燃 TPU　用 Spinflam MF80 和 MF82 阻燃的 TPU 具有良好的耐油性、耐化学腐蚀性和耐磨性，容易挤出、注射和吹塑加工，可用于地铁、轮船和高层建筑等。

3）PHOS-CHEKP/40 与 Spinflam 组成的膨胀型阻燃剂　以保持阻燃剂中合理的阻燃元素比。以这种阻燃剂阻燃的高聚物，具有优异的阻燃性能，特别是密度低，且原基材的主要物理性能仅略有下降。此外，它们燃烧时生成的有毒气体和腐蚀性气体量很小，烟密度甚低。表 2.7-61 为两种阻燃 PP 性能比较。

表 2.7-61　两种阻燃 PP 性能比较

性　能	未阻燃 PP	以 24%（PHOS-CHEKP/40 与 Spinflam MF82）阻燃的 PP	以 48% 氯-锑阻燃剂阻燃的 PP
密度/g·cm^{-3}	0.91	1.03	1.35
拉伸强度/MPa	34.8	29.6	18.5
伸长率/%	3.2	2.1	0.9
悬臂式抗冲击强度/J·m^{-1}			
V 形缺口	26.6	26.6	16.0
无缺口	542.6	223.4	79.8
氧指数/%	<18	36.9	25.6
阻燃性 UL94（1.6 mm）	燃烧	V-0	V-0
烟密度（明燃）	100	354	684

以 Spinflam MF82 作为 PHOS-CHEKP/40 的协效剂构成的膨胀型阻燃剂已用于阻燃 PE，其配方与性能见表 2.7-62。与阻燃 PP 相比，为达到同样的阻燃级别，PE 所需的阻燃过程如下：约 1 250 g 树脂及阻燃剂于 100℃下加入混炼机中，然后逐步升温到 149～160℃（不可超过 190℃），保温 5 min，再将物料冷却和切粒，最后将粒状料在 175～190℃下注塑成测试性能所需试样。

表 2.7-62　以 PHOS-CHEKP/40 + Spinflam MF82 阻燃的 PE 的配方及性能

性　能	Phkllips 66 公司 Malex HMN PE558		Dow 公司 LDPE 779	
	未阻燃 PE	以 33%阻燃剂阻燃 PE	未阻燃 PE	以 33%阻燃剂阻燃 PE
密度/g·cm^{-3}	0.94	1.19	0.92	1.66
拉伸强度/MPa	21.7	18.4	10.7	9.78
悬臂梁冲击强度/J·m^{-1}				
V 形缺口	143.6	98.4	—	106.4
无缺口	—	154.3	—	638.4
熔流指数/[g/(10 min)]	8.2	5.6	6.4	4.4
热变形温度/℃				
0.455 MPa	76	78	52	62
1.820 MPa	43	44	32	34

3.5.6　反应型阻燃剂

1）2，3-二溴丙醇　淡黄色透明液体，纯度 >97%，溶于氯仿、甲苯、异丙醇、甲乙酮，不溶于水，适用于聚氨酯。

2）二溴苯酚　白色粉末，纯度 >97%，熔点 37℃，溶于异丙醇、甲乙酮，不溶于氯仿和甲苯，以钠盐或钾盐的形式可溶于水（pH≥9），在加工温度下具有良好的稳定性，适用于环氧树脂等塑料。也可作为制备其他阻燃剂的中间体。

3）三溴苯酚　棕黄色粉末，纯度多 97%，熔点 86～92℃，溶于异丙醇、甲苯、甲乙酮、氯仿，以钠盐或钾盐的形式溶于水。适用于环氧树脂、聚氨酯等塑料。在加工温度下具有良好的稳定性。也可作为制备其他阻燃剂的中间体。

4）四溴双酚 A　见 3.5.1。

5）四氯双酚 A　性能不及四溴双酚 A，但成本较低。

4　抗静电剂

1）静电的产生　塑料几乎都是绝缘体，含水极少，在成形加工中因动态应力和操作摩擦作用，或使用过程中的摩擦都会产生静电，由于塑料本身无导电性，电荷不能及时传导或泄漏，因而在表面积蓄起来，造成各种各样的静电危害。

2）静电危害　静电危害多种多样，例如①在成形加工过程中，由于静电产生，不仅吸附灰尘而影响产品质量，严重时可导致生产率下降；②静电使照明用具吸尘导致照明度下降；③静电或静电火花导致测试仪器发生故障：指针振动、通讯器材杂音等；④静电导致计算机不能正常工作；⑤当静电电压高于 3 000 V 时，会产生静电火花，导致火灾。

3）抗静电剂　抗静电剂是添加在树脂中或涂覆在塑料制品表面，以防止塑料静电危害的一类化学助剂。

4.1　分类及特点

抗静电剂主要是表面活性剂，其分子结构中同时含有亲水性和亲油性两种基团，通过调整亲水基和亲油基的比例就可随意制造油溶性或水溶性的抗静电剂。按使用可分为外部抗静电剂和内部抗静电剂；根据化学结构可分为硫酸衍生物、磷酸衍生物、胺类、季铵盐、咪唑啉和环氧乙烷衍生物等类抗静电剂。根据亲水基电离时带电性可分为阴离子型、阳离子型、非离子型、两性型、高分子型抗静电剂和导电填料。典型抗静电剂的类型及其适用树脂见表 2.7-63。

表 2.7-63　典型抗静电剂的类型及其适用树脂

种　类	结　构	主要成分	适用树脂
阳离子型	季铵盐	（亲油基）单烷基、二烷基、（对离子）卤素、硝酸、有机酸	PVC
阴离子型	磷酸盐 磺酸盐	（亲水基）脂肪酸、聚氧化乙烯及衍生物 （亲油基）烷基、烷基苯	PS、PE、PP、PVC
非离子型	脂肪酸多元醇酯 聚氧化乙烯及衍生物	（亲油基）单烷基、二烷基、（多元醇）丙三醇、聚酐油、聚氧化乙烯、山梨糖醇、多元醇 （亲油基）烷基胺、烷基酰胺、（亲水基）聚氧化乙烯	ABS、PE、PP、PVC

续表 2.7-63

种 类	结 构	主要成分	适用树脂
两性型	内胺盐 内胺酸盐	（阳离子型）胺、烷基酰胺 （阴离子基）碳酸、磺酸	PS、ABS
高分子型	聚丙烯酸衍生物	（亲水基）聚氧化乙烯、碳酸、磺酸、季铵	PE、PP
导电填料	无机粉末 各种金属粉末或纤维	炭黑、石墨等 金、银、铜、铝、不锈钢及各种合金	各种树脂

1）阴离子型抗静电剂　阴离子型抗静电剂中，分子的活性部分是阴离子，其中阴离子多是烷基磺酸盐、磷酸盐、二硫代氨基甲酸盐或羧酸盐；阳离子通常是碱金属离子，有时也有碱土金属离子。其中各种磷酸衍生物、高级脂肪酸盐等主要用于纤细纺织品上作为油剂，整理剂使用，塑料中一般应用烷基磷酸酯、烷基磷酸盐和烷基硫酸酯。

2）阳离子型抗静电剂　阳离子型抗静电剂的分子活性部分通常含有一个体积庞大的阳离子基团，并含有一个长链烷基，这类抗静电剂用于极性树脂 PVC 和 PS 的效果较好。由于这类抗静电剂对高聚物的热稳定性有不良影响，应用受到限制。阳离子抗静电剂主要包括各种胺盐、季铵盐和烷基咪唑啉等。

3）两性离子型抗静电剂　两性离子型抗静电剂主要包括季铵内盐、两性烷基咪唑啉盐和烷基氨基酸等。这类抗静电剂在一定条件下，既可起阳离子型活性剂的作用，又可起阴离子型活性剂的作用。因此既能与阴离子型抗静电剂配伍使用，也能与阳离子型抗静电剂配伍使用。

4）非离子型抗静电剂　一般非离子型抗静电剂的抗静电效果比离子型差。要达到相同效果，添加量需比离子型抗静电剂多2倍。但非离子型抗静电剂热稳定性好、具有不易引起塑料老化等优点，主要用作塑料内部抗静电剂。其代表产品有多元醇、多元醇酸、醇或烷基酚的环氧乙烷加成物、胺或酰胺的环氧乙烷加成物等。其中烷基胺的环氧乙烷加成物是用量最大的塑料内部抗静电剂。

5）高分子型抗静电剂　高分子型抗静电剂又称永久型抗静电剂，是近年发展较快的新型抗静电剂，主要特点是：①塑料基材的力学性能和表面性能变化小；②热稳定好，不影响塑料基材的热稳定性；③适用的树脂范围广，可任意着色；④通过改变抗静电剂的用量，可得到系列产品；⑤使用高分子型抗静电剂的塑料制品的抗静电性不随时间、水洗、擦拭而改变，在低湿条件下的抗静电性优良。

6）导电填料　导电填料也可作为抗静电剂。主要包括：炭黑、金属粉末、碳纤维等。

4.2 静电荷的测定方法

固体可通过摩擦或喷射作用而带电，摩擦产生的电荷取决于诸多因素，且难以重复再现。静电荷的测定方法如下。

1）简单的定性测试方法——香烟灰实验　将与毛织物摩擦而带电的试样置于香烟灰细粉上，这时烟灰即被吸附在试样的表面。吸附烟灰量取决于试样所带电荷的数量。

2）拟实际情况的定性测试方法——炭黑室实验　将塑料试样置于载有炭黑粒子的喷射空气流中，测定其污染程度。

在塑料工业中，常通过测定电动势和电场强度来确定试样表面的电荷密度。

4.3 应用及举例

1）抗静电剂选用条件　理想的抗静电剂应具备如下条件。

① 抗静电效能大而持久；

② 耐热性好，在成形加工的高温（120～300℃）重复进行热加工时不分解；

③ 与塑料的相容性适中，既具有一定的相容性，又具有一定的渗透性/迁移性，即在混炼和熔融加工时可与树脂良好地相容，成形后不会明显喷霜析出，但抗静电剂与树脂还需有一定的迁移性，以保证当表面的抗静电剂分子层受到破坏时，内部的抗静电剂能够及时渗出，形成新的分子层，恢复防电效能；

④ 不影响塑料的加工性能（如熔点、黏度、溶解性等）和制品性能（如透明性、着色性、印刷性、热合性和力学性能等）；

⑤ 与其他助剂的相容性好，无对抗效应；

⑥ 无毒，无臭，对皮肤无刺激。

2）静电剂使用方法

① 外部涂覆法　在塑料表面涂上一层抗静电剂，从而起到表面抗静电作用。具体步骤是：先用水、乙醇或醋酸乙烯等溶剂将静电剂配制成0.5%～2.0%的溶液，然后直接喷涂、浸渍或涂刷材料表面，再经室温或热空气干燥而形成抗静电涂层。优点是操作简单、用量较少、不影响制品成形加工性能。缺点是使用寿命短、经过水洗或摩擦后，抗静电涂层容易脱落或消失，因此是一种暂时性抗静电处理方法，采用高分子型抗静电剂，抗静电性相对长久。

② 内部混炼法　现在广泛采用的方法是将抗静电剂与树脂经机械混合后再加工成形，抗静电剂分子由塑料内部向表面迁移，并在表面形成均匀的抗静电层。若表面的抗静电剂因水洗或擦落后，内部抗静电剂分子还可以移向表面，从而恢复其抗静电性能，有时又称为永久性抗静电作用。

3）应用实例

① 抗静电聚氨酯　配方见表 2.7-64。

表 2.7-64　抗静电聚氨酯配方

组　成	配比/份
丙二醇	71.8
着色剂	7
芳二胺	21
催化剂	0.2
十八烷基三甲基氯化铵	0.8
3-甲基-1，5-戊二醇	0.2

将以上混合物1份与63.3份二苯甲烷-4，4′-二异氰酸酯注射成形，得到的试片表面电阻率为 $2.0\times10^{11}\ \Omega$，体积电阻率为 $5.0\times10^{11}\ \Omega\cdot cm$，机械强度良好。

② 抗静电甲基丙烯酸甲酯复配物　配方见表 2.7-65。

表 2.7-65　抗静电甲基丙烯酸甲酯复配物配方

组　成	配比/份
丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	100
烷基磺酸钠	3.70
Mark AO-4125 抗氧剂	1.06
亚磷酸酯类	0.53
高级醇	适量

以上复配物注射后可得到抗静电效果和耐热性优良的制品。

③ 抗静电透明热塑性树脂　配方见表2.7-66。

表2.7-66　抗静电透明热塑性树脂配方

组　成	配比/份
PVC	100
MBS树脂	14
热稳定剂	2.5
润滑剂	0.5
硬脂酸单甘油酯	1.4
十二烷基磺酸钠	0.08
聚氧乙烯月桂基醚	1.0

将以上组分混合辊压、挤压，在232℃和50%相对湿度下制成薄片，其表面电阻率为$2.4\times10^{12}\ \Omega$，透光率为78.7%。

4.4　使用建议

(1) 毒性

表2.7-67为部分抗静电剂的毒性数据。

表2.7-67　部分抗静电剂的毒性数据

阻燃剂名称	实验动物及方法	LD_{50} /$g\cdot kg^{-1}$	备　注
甘油单硬脂酸酯			无毒，且具防雾功能，被美国FDA和日本等国认可毒性很小，对黏膜有刺激
抗静电剂SN	大鼠经口	3.3	
抗静电剂LS	大鼠经口	1.8	
抗静电剂HZ-1	小鼠经口	>5 000	
抗静电剂ECH	小鼠经口	>2 700	
抗静电剂477	大鼠经口	1.8	对眼睛和皮肤有刺激

(2) 抗静电效果试验

各种抗静电剂效果的测试方法有两种：即最大静电荷及其半衰期的测定；表面电阻率的测定。这两种定量测定方法相互联系，为使实验结果具有重复性，必须注意测试前及测试过程的环境条件。因为相对湿度和温度对模塑制品介电性能的测定结果影响很大。另外测试时勿用手指接触试样表面，以避免电阻率降低。

① 静电荷的测定　见4.2。

② 表面电阻率和体积电阻率　根据GB 1410—78测定表面电阻率和体积电阻率。表面电阻率和体积电阻率为被测试样的固有性质，与试样形状、电极面积、间隙等无关。但试样表面与电极表面应接触良好，常采用的测试电压为500 V，通电1 min后测定。塑料的表面电阻和体积电阻差异很大，可单独测定。

③ 半衰期和表面电阻的相互关系　下列公式为表面电阻率和放电时间的关系，电容器的放电过程呈指数关系，即：

$$V_t = V_0 \exp\left[-t/(\rho_s C)\right]$$

式中，V_0为初始电压，V；V_t为t时间的电压，V；t为放电时间，s；ρ_s为表面电阻率，Ω；C为电容，F。

在电压降低至初始电压一半时，即当$V_t = V_0/2$时，便可由此时的记录点确定半衰减期τ(s)。这时，上式可简化为：$\tau = 0.7\rho_s C$。

表2.7-68列出塑料的τ、ρ_s值的测定结果。从表2.7-67中可见，当表面电阻率为$10^9\ \Omega$时，塑料就不再会积累静电荷；当材料的表面电阻率为$10^9\sim10^{12}\ \Omega$，电荷衰减情况良好；而当表面电阻率$>10^{12}\ \Omega$，则不太适用。

表2.7-68　塑料表面电阻率与半衰期之间的关系

表面电阻率 ρ_s/Ω	半衰期 τ/s	抗静电作用
$<10^9$	0（无电荷）	极好
$10^9\sim10^{10}$	1	很好
$10^{10}\sim10^{11}$	2~10	良好至好
$10^{11}\sim10^{12}$	10~60	适度
$>10^{12}$	>60	不良

(3) 静电剂效果的主要因素

1) 与塑料基材的相容性　抗静电剂与塑料基材的相容性要适度，影响相容性的因素如下。

① 极性　抗静电剂与塑料极性之间应保持适当平衡。极性相似则相容，但相容性太大，效果也不好。

② 高聚物分子结构　主要是玻璃化温度（T_g）的影响。温度低于T_g，高分子链段冻结，而在T_g上，链段可以运动，而大分子仍被冻结，塑料内部的抗静电剂借助分子链段的运动向表面迁移。所以，T_g高的聚合物，抗静电剂很难从内部向表面迁移发挥作用。故需选用极性差异较大的抗静电剂，且适当增加用量以保证抗静电效果。

③ 结晶状态　添加型抗静电剂只能存在于聚合物内部的非晶部分，借助于链段运动向表面迁移。因高聚物的结晶状态不同，抗静电剂的迁移速率不同。

2) 静电剂的表面浓度　抗静电剂在塑料制品的表面分布，必须达到一定浓度才能显示抗静电效果，该浓度称为临界浓度，各种抗静电剂的临界浓度随着静电剂结构和使用情况而变。如在PE吹塑膜表面涂敷不同浓度的二羟乙基硬脂酰胺甲醇溶液，当表面浓度达$0.5\times10^{-2}\ mg/cm^2$时，才显示抗静电作用。

3) 与其他添加剂之间的配伍性和表面处理　复配得当与否是抗静电效果发挥的关键。不同抗静电剂之间、抗静电剂与其他添加剂复配后，可能呈现最佳协同效应。增塑剂会改变软质PVC制品抗静电效果；某些润滑剂、稳定剂、颜料、填充剂、阻燃剂等也会影响抗静电效果。例如当稳定剂是金属皂类阴离子，而抗静电剂是阳离子时，两者可能相互抵消，丧失抗静电作用；无机填料对抗静电剂的吸附性、尤其是阻燃剂与抗静电剂复合，可能出现的反协同（相克）作用等，在进行助剂复配时应注意。

另外，对塑料进行适当处理，如使表面部分氧化，产生某种极性基团，可与抗静电剂相互作用产生协同作用，提高抗静电效果。

4) 环境湿度　以表面活性剂为主体的抗静电剂的效率与环境湿度密切相关。湿度大则抗静电效果好，吸湿后抗静电剂可产生离子结构，塑料表面的导电性增加。所以抗静电剂与具有湿性的、能在水中电离的无机盐，有机盐，醇类等并用，可提高抗静电效果。

5) 其他　抗静电制品的加工方法不同，抗静电剂的分散状态与迁移速度不同，效果也不同；对于不同的树脂，要达到同样的抗静电效果，抗静电剂用量不同，例如，下列树

脂的抗静电剂的用量递增：LDPE、LLDPE、HDPE、PP。

4.5 抗静电剂分述

4.5.1 阴离子型抗静电剂

1）磺酸盐及其衍生物　主要是由 C_{12} ~ C_{18} 的高级脂肪醇与浓硫酸或发烟硫酸反应进行酯化，或石蜡烃与发烟硫酸或三氧化硫进行磺化，然后用碱中和而得。表 2.7-69 为典型磺酸盐类抗静电剂的品种及结构。

2）磷酸衍生物　作为抗静电剂使用的主要是阴离子型的单烷基磷酸酯盐和二烷基磷酸酯盐，是由高级醇、高级醇环氧乙烷加成物或烷基酚环氧乙烷加成物与三氯氧磷或五氧化二磷反应而成。磷酸盐的抗静电效果一般比硫酸酯盐好得多，在纺织工业上广泛应用，也可作为塑料的内部和外部抗静电剂。其代表性产品有二月桂基磷酸酯钠盐或三乙醇胺盐、月桂醇环氧乙烷加成物的磷酸酯钠盐等。其中非离子型的三烷基磷酸酯在软质 PVC、PE 中作为内部抗静电剂使用，主要品种及结构见表 2.7-70。

3）高分子量的阴离子型抗静电剂　主要品种有聚丙烯酸盐、马来酸酐、其他不饱和单体的共聚物。在工业上尚未实际使用。

表 2.7-69　典型磺酸盐类抗静电剂的主要品种及结构

名　称	结　构
高级醇磺酸酯盐	$RO-SO_3^- \cdot \overset{H}{N^+}(CH_2CH_2OH)_3$
对壬基苯氧基丙烷磺酸钠	$C_9H_{19}-C_6H_4-OCH_2CH_2CH_2SO_3Na$
对壬基二苯醚磺酸钾	$C_9H_{19}\left(-C_6H_4-O-C_6H_4-\right)_n SO_3K$
烷基酚环氧乙烷基醚磺酸三乙醇胺	$R-C_6H_4-O\left(-CH_2CH_2O-\right)_n SO_3^- \cdot \overset{H}{N^+}(CH_2CH_2OH)_3$
烷基环氧乙烷基醚磺酸三乙醇胺	$RO\left(-CH_2CH_2O-\right)_n SO_3^- \cdot \overset{H}{N^+}(CH_2CH_2OH)_3$
丁酸磺酸钠	$H_2C-COOR$ / $NaO_3S-CH-COOR$（两个 C 相连）
脂肪胺磺酸盐	$C_{16}H_{33}NHC_2H_4SO_3^- \cdot N^+H(CH_2CH_2OH)_3$ $C_{12}H_{25}CONHC_2H_4OSO_3Na$

表 2.7-70　磷酸衍生物抗静电剂的主要品种及结构

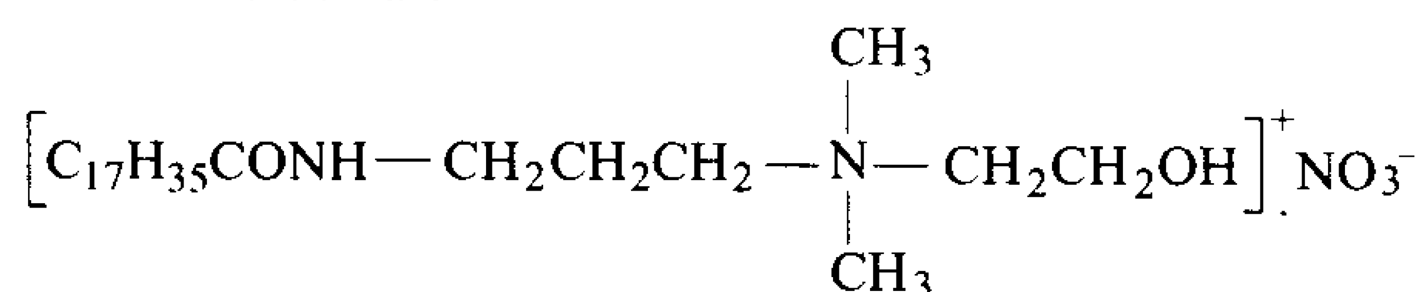
名　称	结　构
磷酸酯衍生物	$(RO)_2P(=O)-O^- \cdot \overset{H}{N^+}(CH_2CH_2OH)_3$
磷酸盐	$(RO)_2P(=O)OM$　　$RO-P(=O)(ONa)_2$

续表 2.9-70

名　　称	结　　构
磷酸聚环氧乙烷烷基醚醇酯	$RO\!\left(CH_2CH_2O\right)_n P(=O)(OH)_2$　　$\left[RO\!\left(CH_2CH_2O\right)_n\right]_2 P(=O)OH$
烷基双［二（2-羟乙基胺）］磷酸酯	$RO-P(=O)[N(CH_2CH_2OH)_2]_2$

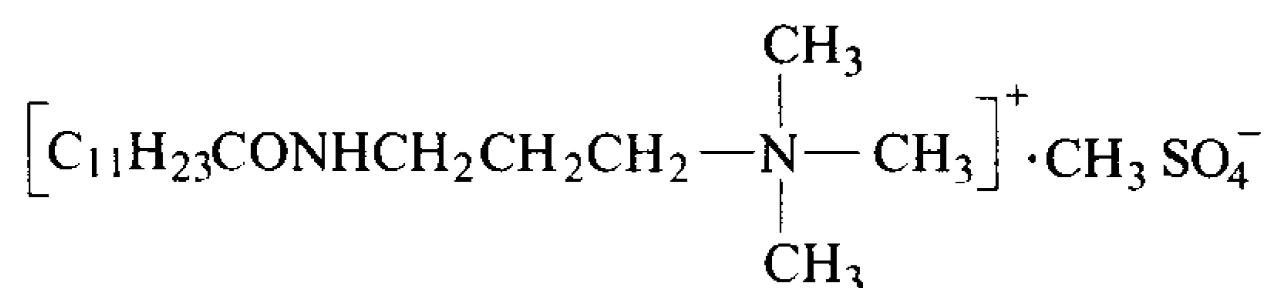
4.5.2　阳离子型抗静电剂

1）脂酰胺丙基-β-羟乙基二甲基硝酸铵　又名抗静电剂SN，由硬脂酸与乙二胺先缩合成N-硬酯酰基乙二胺，然后用甲酸、甲醛双甲基化制成叔胺，最后用硝酸和环氧乙烷季化而成。结构式为：



其商品形成是以异丙醇-水作溶剂　固体含量50%～60%，带有酰胺结构，可作塑料的抗静电剂，能增加塑料制品表面的导电性，有效消除静电积累，适用于硬质PVC、抗冲击PS、丙烯酸树脂、ABS、PE、PP和聚酯等多种塑料。一般用量为0.5%～2%，可将它溶于少量溶剂后直接加入到塑料中；也可先与少量塑料粉混合干燥后再掺到塑料中；或配成10%～15%溶液均匀喷洒到粉状或粒料中，然后于60℃下干燥除去溶剂。它可和非离子型抗静电剂并用，但不宜与阴离子表面活性剂并用。

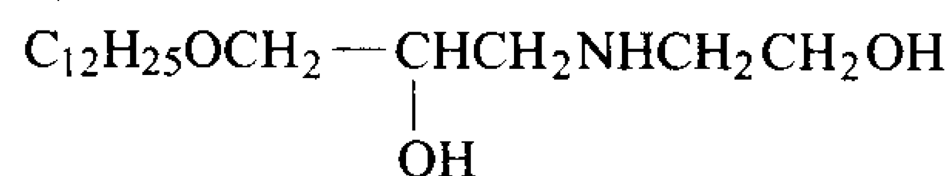
2）(3-月桂酰胺丙基）三甲基铵硫酸甲酯盐　又名抗静电剂LS，为季铵盐型阳离子表面活性剂，结构式为：



可作为硬质和软质PVC、PS、ABS树脂、PE、PP、聚氨酯等塑料的内加型抗静电剂，静电消除效果好，热稳定和流动性也好。一般用量为0.5%～2%。

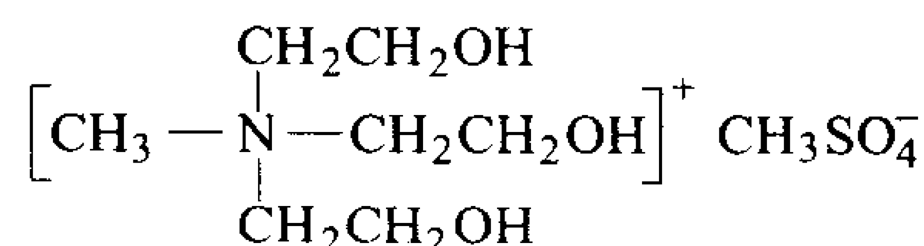
3）N，N双（2-羟基乙基）-N-（3′-十二烷氧基-2′-羟基丙基）甲铵硫酸甲酯盐　又名抗静电剂609，商品以固体含量50%的异丙醇-水溶液。为季铵盐型阳离子表面活性剂，抗静电效能高，热稳定性好，着色小，适用于一般塑料，用量为0.5%～2%。

4）(3-十二烷氧基-2-羟基丙基）乙醇胺　又名抗静电剂477，结构式如下：



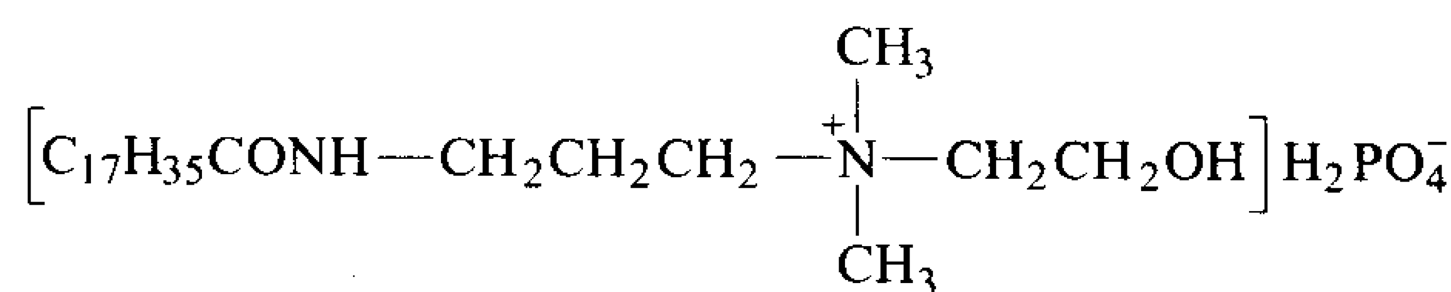
白色流动粉末，熔点59～60℃，可作为塑料内加型抗静电剂，可迅速有效地消除静电聚集，加工成形中具有抗静电效果。在250℃下稳定，在挤出和注射中不发生分解变色，对PE，特别是高密度低压PE抗静电效果显著，一般用量为1.15%左右，用于PP和PS时用量需增加到1.5%左右。

5）三羟乙基甲基铵硫酸甲酯盐　又名抗静电剂TM，结构式如下：



属季铵盐型阳离子表面活性剂，也是塑料用抗静电剂。一般用量为0.5%～2%。

6）硬脂酰胺丙基甲基-β-羟乙基铵二氢磷酸盐　又名抗静电剂SP，商品形式为固体含量35%的异丙醇-水溶液，结构式如下：



也是季铵盐阳离子型表面活性剂，可用作塑料内部添加型抗静电剂，用于硬质PVC和填充碳酸钙的PS等塑料，一般用量为0.5%～1.1%。也可作为外部抗静电剂，用于PVC、PS、PC、ABS、聚烯、丙烯酸树脂等多种塑料。

7）HZ-1抗静电剂　为羟乙基烷基胺、高级脂肪醇和二氧化硅的复配物。主要作为PE、PP等塑料的内加型抗静电剂，也可作为各种塑料的表面抗静电剂处理剂，可使塑料表面电阻从10^{15} Ω·cm降至10^9～10^{10} Ω·cm。作为表面处理剂可用于聚烯烃包装薄膜、日用塑料容器、板材、矿用塑料管、丙纶纤维等。

阳离子表面活性剂型抗静电剂还有烷基咪唑啉类，如1-β-羟基-2-烷基-2-咪唑啉及其盐是纤维和唱片的外部抗静电剂，也可作为PE、PP等塑料的内部抗静电剂，与铵盐类抗静电剂相同，一般作为纤维的外部抗静电剂使用。

4.5.3　两性抗静电剂

1）季铵内盐　分子中具有季铵型氮结构和羧基结构，其中十二烷基二甲基季铵乙内盐是良好的纤维用外部抗静电剂，含有聚醚结构（如聚氧乙烯结构）的两性季铵盐耐热性良好，可作为塑料的内加型抗静电剂，与尼龙、腈纶、涤纶、丙纶等相容性较好。

2）两性烷基咪唑啉　1-羧甲基-1-β-羟乙基-2-烷基-2-咪唑啉盐氢氧化物是两性咪唑啉型抗静电剂的代表性品种。两性咪唑的抗静电剂电性能好、与各种树脂相容性良好，是PP、PE等塑料优良的抗静电剂。

3）烷基氨基酸类　主要有三种类型，即烷基氨基乙酸型、烷基氨基丙酸型和烷基氨基二羧酸型。其中烷基氨基丙酸的金属盐或二乙醇铵盐可作为塑料的内部或外部抗静电

剂。作外部抗静电剂时，为增加其水溶性，一般使用碱性介质。

4.5.4　非离子型抗静电剂

(1) 多元醇和多元醇酯

1) 多元醇、甘油、山梨醇、聚乙二醇等吸湿性的多元醇　虽然这些多元醇具有吸湿性，但由于附着力差，作为外部抗静电剂效果不理想，其中聚乙二醇较好。

2) 多元醇的脂肪酸酯　其代表产品为山梨糖醇酐单月桂酸酯和甘油的单硬脂酸酯。有一定亲水性，可作纤维的油剂，也可作为塑料的内部抗静电剂。

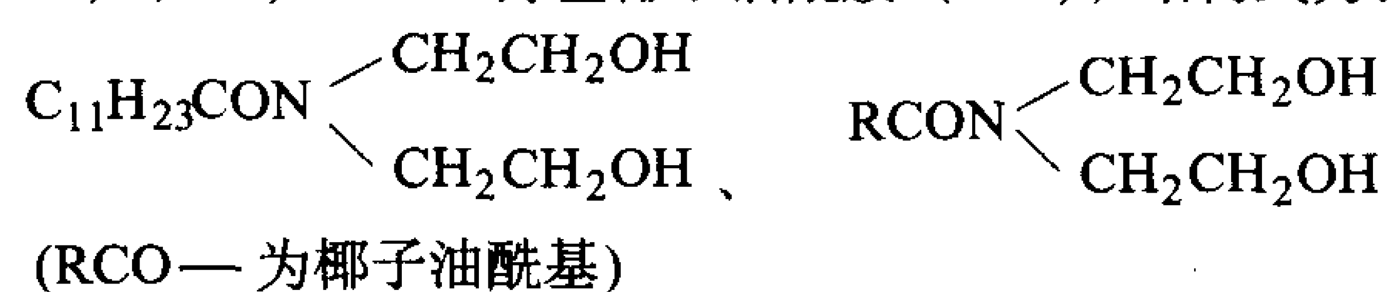
(2) 脂肪酸、醇、烷基酚的环氧乙烷加成物

月桂酸、油酸等高级脂肪酸的聚乙二醇酯，在纤维工业上用作抗静电剂，也可作为聚烯烃、PS 的内部抗静电剂；烷基酚的环氧乙烷加成物对纤维也有一定的抗静电作用，在纺织工业上主要用作洗涤剂。

(3) 胺类衍生物

1) 脂肪胺-环氧乙烷加成物　高级脂肪胺-环氧乙烷加成物的耐热性良好，是目前市场上销量最大的塑料内部抗静电剂。适用于 PE、PP 等塑料，也可用作纤维的外部抗静电剂。

2) 酰胺-环氧乙烷加成物　可用作纤维外部抗静电剂及塑料内部抗静电剂。典型品种为 *N*，*N*－二乙醇基月桂酰胺（LDN）和 *N*，*N*-二乙醇基椰子油酰胺（LDB），结构式为：



(RCO— 为椰子油酰基)

4.5.5　高分子型抗静电剂

用各种亲水性聚合物作为抗静电剂，加入到基体树脂中制备永久型抗静电制品。研究表明，永久型抗静电剂主要在基体中形成芯壳结构，并以此为通路泄漏电荷；永久型抗静电剂以微细的层状或筋状型主要分布在制品表面，而在中心部分较少且主要以颗粒状存在。而决定形态结构的主要因素是成形加工条件和与基体树脂的相容性，最直接的影响因素是基体树脂与永久抗静电剂的熔融黏度差或黏度比，常以剪切速率和加工温度控制。表 2.7-71 列出了永久型抗静电剂的主要品种。根据电荷状态，永久型抗静电剂可分为阳离子型、阴离子型和非离子型，抗静电能力依次减小。

表 2.7-71　永久型抗静电剂及适用树脂

种类		适用树脂
聚醚类	聚环氧乙烷（PEO）	PS
	聚醚酯酰胺	PP、ABS
	聚醚酰胺酰亚胺（PEEA）	PS、HIPS、ABS
	PEOECH（氯丙醇）	MBS、AS
	PEG（甲基）	PVC、ABS、AS
	丙烯酸甲酯共聚物	PMMA
聚铵盐类	含季铵盐丙烯酸酯共聚物	PS、AS、ABS、PVC
	含季铵盐基马来酰亚胺共聚物	ABS
	含季铵盐基甲基丙烯酰亚胺共聚物	PMMA
其他	聚苯乙烯磺酸钠	ABS
	季铵羧酸内盐共聚物	PP、PE
	电荷传递型高分子偶合物	PP、PE、PVC

4.5.6　导电填料

各种导电填料也是抗静电剂。主要品种如下。

1) 炭黑　炭黑本身的体积电阻为 0.1～10 Ω，但并非所有的炭黑都能作为导电填料，而是由炭黑粒径及其分布、表面化学性质而定；炭黑在树脂中只有形成链状网络，才能形成导电通路。一般乙炔炭黑可作为导电炭黑，这是一种成本低廉、原料丰富的抗静电剂。炭黑的添加量与电阻率的下降不成直线关系，一般添加量为 10%左右。

2) 石墨粉　与炭黑性质相似。

3) 金属纤维类　如黄铜纤维、铝合金纤维、不锈钢纤维、镍纤维等。一般纤维的长径比越大，在相同添加量时，导电性越好。

4) 金属粉末类、金属箔片类均可作为导电材料，金属粉末与金属纤维并用，可改善分散性能，提高导电效果。

5) 镀铝、镀镍、镀银的玻璃球，玻璃纤维，云母片等均为导电材料，用于特殊场合。

6) 碳纤维表面电镀金属镍，再用聚苯醚树脂涂覆后，与聚氯乙烯混合，可制成屏蔽材料。

7) 在云母纤维上镀 45%的镍，然后添加到聚丙烯中，可制成导电塑料。

表 2.7-72 为常见导电填料的种类。

表 2.7-72　常见导电填料的种类

填料种类		填料名称
碳系	炭黑	槽法炭黑、炉法炭黑、乙炔炭黑、超导炭黑、热裂解炭黑
	碳纤维	PAN 系碳纤维、沥青系碳纤维
	石墨	各种石墨
金属系	金属粉或碎屑	铜、银、镍、镍合金、铝等
	金属氧化物	ZnO、SiO_2、SiO_2-TiO_2 系列、PbO、SnO 等
	金属片	铝
	金属纤维	铝、镍、不锈钢
其他	镀金属玻璃纤维及微球	
	镀金属云母	
	镀金属碳	

表 2.7-73 为国内抗静电剂的主要生产单位和品种。

表 2.7-73　国内抗静电剂的主要生产单位和品种

生产单位	产品名称	结构组成	适用树脂
上海助剂厂	抗静电剂 SN	十八烷基羟乙基二甲胺硝酸盐	PVC、聚酯
杭州市化工研究所	HZ-1	羟乙基脂肪胺与配合剂复合	PE、PP
	ECH	烷基醇酰胺	PVC
北京市化工研究院	ASA-10 ASA-10M	三组分或二组分硬脂酸单甘酯复合物	PE、PP
	ASA-150	阳离子和非离子表面活性剂复合物	PVC
大连轻化工研究所	烷基苯氧基丙烷磺酸钠	烷基苯氧基丙烷磺酸钠	PE、PP、PVC、ABS
	硬化棉籽油单甘醇	硬化棉籽油单甘醇	PP 薄膜
天津合成材料研究所	IC —— 消静电剂	咪唑-氯化钙络合物	PS 薄膜

续表 2.7-73

生产单位	产品名称	结构组成	适用树脂
上海合成洗涤剂三厂	SH-102	季铵盐型两性表面活性剂	表面涂敷
	SH-103，SH-104，SH-105	季铵盐型阳离子表面活性剂	PVC
天津师范大学化学系	ECH	烷基醇酰胺	PS、PP、PVC
济南市化工研究所	JH——非离子型抗静电剂	聚氧乙烯烷基胺复合物	PE、PP、ABS

5 偶联剂

偶联剂是一种增加无机物与有机聚合物之间亲和力且具有两性结构的物质。偶联剂在无机物和聚合物之间通过物理缠绕或进行化学反应，形成牢固的化学键，从而使两种性质差异很大的材料紧密结合起来。

5.1 分类及特点

按化学结构可将偶联剂分为硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类、锆类和有机铬络合物五类。

1）硅烷偶联剂　又名有机硅偶联剂，系具有（X—R—Si Y_3）结构的有机硅化合物，是目前品种最多、应用最广的一类偶联剂。

2）钛酸酯偶联剂　这类偶联剂结构与硅烷偶联剂相似，但以钛原子为中心，结构通式为 $(R—O)_m$ Ti X_n，式中：RO—为烷氧基等；X—为硬脂酸基、油酰基、焦磷酸酯基等；m 范围 1～4，$m+n\leqslant6$，但通常 $m=1$，$m+n=4$。

根据分子结构与填料表面的偶联机理，一般分为四种基本类型：单烷氧基型、单烷氧基焦磷酸酯基型、螯合型和配位体型。

3）铝酸酯类偶联剂　铝酸酯偶联剂是我国独自开发的偶联剂新品种，其结构与钛酸酯偶联剂相似，同属金属烷氧基型，但以铝原子为中心，具有可水解基团和其他有机基团，目前以 DL-411 系列产品为主。

4）锆类偶联剂　锆类偶联剂是分子中含有铝酸锆、主链上络合着两种有机配位基的物质。其中一种配位基赋予偶联剂良好的羟基稳定性和水解稳定性；另一个配位基则赋予偶联剂良好的有机反应性。所以锆类偶联剂不仅可以促进无机物和有机物的结合，还可以改善填充体系的性能，故又称做表面改性剂。

5）有机铬类偶联剂　有机铬偶联剂是一类比较老的偶联剂品种，由不饱和有机酸与三价铬原子制成配价型金属络合物。在玻璃纤维增强塑料中，偶联效果良好，一端含有活泼的不饱和基团；另一端依靠配价键——铬原子与玻璃纤维表面的硅氧键结合，发挥作用，主要品种是甲基丙烯酸氯化铬络合物。

5.2 应用及举例

5.2.1 偶联剂的选择

偶联剂虽然在填充和增强体系中起到重要作用，但每种偶联剂都不是万能的，不同树脂和填料对偶联剂有选择性。此外硅烷偶联剂在使用时常用水作为稀释剂配成溶液使用，必要时需加适当的催化剂。溶液的 pH 值对溶液稳定性影响很大。通过调节 pH 值可以加速水解，促进硅烷本身的缩合反应，形成的缩合物不溶于水，会影响使用效果。各种偶联剂的适用范围如下。

1）硅烷偶联剂用于玻璃纤维增强塑料效果明显。用量一般为增强剂质量的 0.25%～0.5%，用量过大效果不好。

一般的硅烷偶联剂与聚烯烃、PS、ABS 树脂等热塑性塑料无反应活性，对制品效果改进不明显，叠氮硅烷如磺酰叠氮硅烷化合物可作为上述树脂的偶联剂。

2）钛酸酯偶联剂对于热塑性塑料与干燥的填充剂有良好的偶联效能。

3）铝酸酯和铝锆类偶联剂的适用面广，几乎可以适合所有树脂和填料；而铬类偶联剂只对玻璃纤维有较好的效果。

5.2.2 实例

（1）硅烷偶联剂

1）层压板　用硅烷偶联剂处理玻璃布制成强度很高的 18 层玻璃布和一种环氧树脂的层压材料。每 100 份环氧树脂中含有 3 份双氰胺、22.5 份乙二醇醚、22.5 份二甲基酰胺和 0.5 份 *N*-二甲基苄胺。层压材料在 155℃和 6.8 MPa 压力条件下用压机固化 2 h，结果见表 2.7-74。表 2.7-75 为不同填料对层压板黏度和抗弯强度的影响。

表 2.7-74　层压板抗弯强度变化情况

硅　烷	抗弯强度/MPa（ASTMD－790）		
	干燥	煮沸 2 h	煮沸 72 h
空白	427	262	193
A-187	496	365	296
A-143	524	379	338
Y-9138	565	462	393

表 2.7-75　为不同填料对层压板黏度和抗弯强度的影响

填　料	填料量/%	黏度/Pa·s		抗弯强度/MPa			
		未处理	A-174	原始值		煮沸 8 h	
				未处理	A-174	未处理	A-174
滑石粉	100	58	30	60.7	71.0	30.3	49.6
云母	40	104	28	19.3	44.8	17.9	24.1
二氧化硅（10 μm）	120	52	14	71.0	122	59.3	100.7
硅酸钙	150	90	54	71.7	107	53.0	86.2
三水合氧化铝	175	65	48	49.6	83.4	31.7	57.2
烧结黏土	100	56	37	77.9	110.3	60.7	97.2
含水黏土	88	95	39	69.3	82.7	31.0	44.8

表 2.7-76 为几种硅烷偶联剂对热塑性增强塑料的处理效果。

表 2.7-76　几种硅烷偶联剂对热塑性增强塑料的处理效果

塑料品种	聚苯乙烯		ABS		有机玻璃		尼龙		聚碳酸酯	
玻纤含量/%	40		38		43		42		47	
弯曲强度	强度/MPa	强度比/%	强度/MPa	强度比/%	强度/MPa	强度比/%	强度/MPa	强度比/%	强度/MPa	强度比/%
无处理剂	172	100	133	100	300	100	184	100	271	100
A-186	301	175	288	216	038	103	350	190	315	116
A-187			326	246	237	79	330	180	318	118
A-1100	211	123	202	151	438	146	380	207	360	133
A-174	340	198	314	239	330	111				

2）磺酰叠氮化合物S-3046在聚丙烯中的填充效果 表2.7-77为磺酰叠氮化合物S-3046在聚丙烯中填充效果，表2.7-78为S-3046与其他硅烷偶联剂的效果比较。

表2.7-77 磺酰叠氮化合物S-3046在聚丙烯中的填充效果

项目	未填充聚丙烯	含40%填充剂的聚丙烯					
		云母		碳酸钙		陶土	
S-3046	无	无	有	无	有	无	有
拉伸强度/MPa	29.6	30.1	49.6	27.3	34.3	22.5	29.9
拉伸模量/MPa	970	4 000	4 340	3 240	3 310	1 770	2 210
弯曲强度/MPa	40.0	49.8	88.3	53.1	65.5	43.4	57.0
弯曲模量/MPa	1 240	5 380	7 100	4 270	4 830	2 410	3 170
冲击强度（缺口）/J·m^{-2}	1 029	1 029	924	651	1 008	<420	924
热扭变温度/℃	130	221	261	200	222	157	167
密度/g·cm^{-3}	0.902	1.225	1.238	1.245	1.260	1.224	1.242

表2.7-78 S-3046与其他硅烷偶联剂的效果比较①

偶联剂	弯曲强度/MPa	
	常态	煮沸27 h后
无	88	83.8
S-3046	288.7	221.1
S-3046②	274.6	225.4
A-174+α，α-双（过氧特丁基）二异丙基苯（100:1）	114.8	93.7
β-氨乙基氨丙基三乙氧基硅烷	114.1	—

① 试样由12层玻璃布、15层127 μm厚聚丙烯薄膜层压而成，玻璃含量67%，偶联剂量1份。

② 用0.25%水分散液处理玻璃纤维，其他用0.25%二氯甲烷溶液处理。

硅烷偶联剂的最大用途是处理玻璃纤维，其用量占一半以上。硅烷偶联剂另一方面的功效是能够提高抗氧化剂的效能，如在聚乙烯中加抗氧剂的同时适当加入一些硅烷偶联剂，由于它与聚乙烯的相容性好故可提高抗氧剂在聚乙烯中的分散性，从而减少抗氧剂的迁移损失。

（2）钛酸酯类偶联剂

1）钛酸酯类偶联剂用于聚丙烯 添加70%的由1%KR-TTS处理过的碳酸钙的聚丙烯，熔融黏度比纯聚丙烯低，抗冲强度明显提高（表2.7-79），用该料注射成形的装饰板表面光泽；但含70%未经处理的碳酸钙聚丙烯体系则难以流动，制品表面粗糙，没有光泽。

2）应用于高密度聚乙烯 在高密度聚乙烯中加入KR-TTS后扭矩降低，制品的耐冲击性提高。KR-TTS对于碳酸钙填充的高密度聚乙烯的加工性能和力学性能如表2.7-80所示，高密度聚乙烯中加30%～60%用3%KR-TTS处理过的各种填料的性能见表2.7-81。

表2.7-79 KR-TTS对含填料聚丙烯的偶联剂效果

碳酸钙/%	KR-TTS/%	弯曲模量/MPa	冲击韧度/J·m^{-2}	收缩率/%	表面状况	MFR g·(10 min)$^{-1}$
0	0	1 654.7	2 102	1.4～1.5	好	5.00
70	0	3 654.2	3 783	1.0～1.3	差	0.07
70	3.0	2 620.0	15 763	1.1～1.2	好	4.70

表2.7-80 KR-TTS对碳酸钙填充高密度聚乙烯的性能影响

碳酸钙/份	KR-TTS/份	拉伸强度/MPa	冲击韧度/J·m^{-2}	拉伸模量/MPa	MFR/g·(10 min)$^{-1}$
43	0	13.5	1 116	1 503	16.31
150	4.5	12.4	2 131	903	17.31

表2.7-81 KR-TTS处理过各种填料的性能

填料名称	填料量/%	KR-TTS/%	MFR g·(10 min)$^{-1}$	拉伸强度/MPa	拉伸模量/MPa	冲击韧度/J·m^{-2}
纯高密度聚乙烯	0	0	19.7	14.1	675.7	1 955
硫酸钡	30	0	20.8	16.7	563.3	1 219
	30	3	22.0	17.0	337.8	1 261
	30	3	22.0	12.2	482.6	1 913
硅酸铝	30	0	14.0	17.3	688.1	841
	30	3	12.9	20.8	918.4	1 261
	60	3	0	16.2	1 040.4	778
硅酸钙	30	0	16.5	16.1	497.8	1 177
	30	3	16.5	15.4	601.2	1 618
	60	3	12.0	11.1	901.8	1 955
碳酸钙	30	0	16.3	13.5	1 502.4	1 114
	30	3	18.8	16.1	1 241.1	1 198
	60	3	17.8	13.0	900.5	2 123

3）用于聚苯乙烯 聚苯乙烯中加入KR-TTS处理过的碳酸钙后性能有显著的改进，如含50%经处理的碳酸钙的聚苯乙烯与纯聚苯乙烯相比，具有相似的流动性，见表2.7-82。

4）应用于聚氯乙烯 加入含磷钛酸酯后，能提高硬聚氯乙烯管的抗冲强度，不同配方的性能结果如表2.7-83所示。

表2.7-82 经处理的碳酸钙对聚苯乙烯性能的影响

材料名称	配比/份	密度/g·cm^{-3}	190℃下熔体流动速率	
			g·(10 min)$^{-1}$	mL·(10 min)$^{-1}$
聚苯乙烯	100	1.04	0.90	0.86
聚苯乙烯/碳酸钙	50/50	1.50	0.36	0.24
聚苯乙烯/用0.5% KR-TTS预处理过的$CaCO_3$	50/50	1.49	1.17	0

表2.7-83 含磷钛酸酯对聚氯乙烯管抗冲强度的影响

聚氯乙烯	碳酸钙/%	KR-12/%	KR-38S/%	冲击强度比
100	—	—	—	100
60	40	—	—	12
60	40	0.4	—	51
60	40	1.2	—	79
60	40	—	0.4	108
60	40	—	1.2	113

在泡沫塑料中使用钛酸酯可提高发泡剂的发气量，如偶氮二酰胺发泡剂用钛酸酯处理后的发气量可从183 mL/g提高到298 mL/g，增加60%；在钙塑材料中使用钛酸酯不仅可以增加填充料的使用量，还可增加强度；在邻苯二甲酸二辛酯增塑剂中加入40%固体氧化锌和二氧化钛的分散液，若填料用钛酸酯处理过，则与未处理的相比，黏度降低99%。

（3）铝酸酯类偶联剂

1）聚氯乙烯异型材 添加填料量0.75%～1.0%的DL-

411-A，以100份PVC废树脂为原料，轻质碳酸钙填充量从35份增加到55份，加工性能、制品的力学性能和表观性能优良，见表2.7-84。

表2.7-84 铝酸酯偶联剂对聚氯乙烯异型材性能的影响

性能	数值		偶联剂处理的样品	偶联剂未处理的样品
	一级	二级		
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.50~1.65		1.65	1.60
拉伸强度/kPa	≥500	300	43 400	38 340
维卡耐热温度/℃	≥88	85	102	92~96
冲击韧度/$kJ \cdot cm^{-2}$	≥500	450	1 560	1 440
静弯曲强度/MPa	≥80	60	81	8.0

2）聚氯乙烯波纹管　在PVC波纹管中填充经0.5%~1.0%DL-411-A活化改性的轻质碳酸钙，性能见表2.7-85。

表2.7-85 铝酸酯偶联剂对PVC波纹管性能的影响

性能	测试条件及标准	实验数值
压缩变形率/%	250 N压力下，外径变形<20%	0.15
冲击强度	用250 g砝码，落差20 cm，4次无裂缝	无裂缝
弯曲变形率/%	<20	0.5（23℃）
阻燃性	离火后30 s内自熄	30 s内自熄
耐电压/V	2 000	合格
绝缘电阻/$M\Omega \cdot m^{-1}$	>200	7.7×10^4

5.3 使用建议

（1）偶联剂的卫生性

钛酸酯偶联剂的LD_{50}值大于5 g/kg，与食用盐的LD_{50}=3.8 g/kg相当，故可认为钛酸酯偶联剂的急性毒性相当低；但钛酸酯偶联剂对皮肤的刺激性较强，操作时应注意；日本和美国有关测试表明，钛酸酯致癌性或致遗传因子变异性都很小，使用安全。表2.7-86为钛酸酯偶联剂的毒性及皮肤刺激性。

表2.7-86 钛酸酯偶联剂的毒性及皮肤刺激性

名称	简称	毒性LD_{50}/$g \cdot kg^{-1}$	刺激性
异丙基三异硬脂酰基钛酸酯	TTS	7	中等
异丙基三油酰基钛酸酯	OLT-951	无毒	无
三（十二烷基苯磺酰基）钛酸异丙酯	（KR-9S）	8	无
三（二辛基磷酰氧基）钛酸异丙酯	TTOP-12	7	严重
4-氨基苯磺酰基二（十二烷基苯磺酰基）钛酸异丙酯	（KR-26S）	7	严重
三（二辛基焦磷酰氧基）钛酸异丙酯	（TTOPP-38S）	5	严重
四辛氧基钛二（二月桂基亚磷酸酯）	Kr-46	5	严重

续表2.7-86

名称	简称	毒性LD_{50}/$g \cdot kg^{-1}$	刺激性
二（二辛基磷酰氧基）钛酸乙二酯	Kr-212	>5	中等
二异硬脂酰基钛酸乙二酯	（KR-201）	10	中等
二（二辛基焦磷酰氧基）氧代醋酸钛	（KR-138S）	5	中等

（2）偶联效果的影响因素

1）偶联剂的结构　偶联剂的效能取决于分子结构（这里讨论硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂）。

在硅烷偶联剂中，$RSiY_3$中的Y基团是影响其水解缩合速度的主要结构因素，实际上Y基团直接关系到它与玻璃表面的偶联效果。如果Y=Cl在过量水的存在下，$RSiCl_3$很快水解并放出HCl，而HCl又是$RSiCl_3$水解产物$RSi(OH)_3$的强缩合催化剂，使偶联剂很快自行缩合形成多聚体乃至网状高分子，这样就不能与玻璃表面有效地生成均匀的单分子膜。

Y=CH_3COO—时，与上面情况相似。因此，$RSi(OCOCH_3)_3$等偶联剂使用时必须在有机溶液中进行，因放出大量酸性物质而限制其应用。

当Y=CH_3、—OC_2H_5时，由于水解速度比较缓慢，分解出的CH_3OH、C_2H_5OH都是中性物质，故没有催化缩合作用，因此可以在水介质中进行处理。C_2H_5OH—基比CH_3O—大，能降低偶联剂在水中的溶解度及水解速度，故目前倾向于采用CH_3O—这样的水解基团。如果将C_2H_5O—改换成$CH_3OCH_2CH_2O$—就使其成为水溶性的偶联剂，使用方便。对于不易溶解的$RSi(OC_2H_5)_3$类偶联剂，可以加入乳化剂配成乳剂使用，其效果更好。应该注意到，无论是水溶性或水不溶性偶联剂，在配成水剂后，要在规定的时间内用完，放置过久，它们逐渐水解缩合变成高分子，失去和玻璃等表面起作用的能力，影响偶联效果。

研究表明，在R碳原子上含氨基结构的硅烷偶联剂如$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$及$(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$，其水溶液十分稳定，所以使用起来非常方便，这可能是生成稳定的六元环结构，阻止自身缩聚的缘故。

事实上，偶联剂的作用效果不仅取决于化学反应条件，还取决于一些物理因素，如R基的结构和极性等不仅影响它和树脂的化学键的生成，而且对树脂的润湿能力、互容性和亲和力等都有影响，而这些因素都会影响到它们之间的互相结合。热塑性树脂一般在成形时不发生化学反应，因此，偶联剂主要靠物理因素和树脂结合，这时$RSiY_3$中的R基团的链长、分支、极性基等对其与树脂的结合发生很大的影响。

2）树脂基材　树脂基材不同，所适应的偶联剂品种各异，选择时参照表表2.7-87和各种偶联剂的性能。

表2.7-87 各种填充剂的含湿状态与适宜的钛酸酯偶联剂类型

填充剂	含湿状态	适用钛酸酯偶联剂类型
石英粉	干	单烷氧基钛酸酯
煅烧二氧化硅	干	单烷氧基钛酸酯
硅凝胶	干	单烷氧基钛酸酯
炭黑	湿	螯合型钛酸酯
煅烧陶土	干	单烷氧基钛酸酯

续表 2.7-87

填充剂	含湿状态	适用钛酸酯偶联剂类型
玻璃纤维	湿	螯合型钛酸酯
云母	干	单烷氧基钛酸酯
硅酸钙	干	单烷氧基钛酸酯
白垩	干	单烷氧基钛酸酯
煅烧碳酸钙	干	单烷氧基钛酸酯
沉降碳酸钙	干	单烷氧基钛酸酯
湿法二氧化硅	湿	螯合型钛酸酯
硅酸铝	湿	螯合型钛酸酯
硬质或软质陶土	湿	螯合型钛酸酯，单烷氧基焦磷酸酯钛酸酯
滑石	湿	单烷氧基焦磷酸酯钛酸酯，螯合型钛酸酯
	干	单烷氧基钛酸酯
锌、铁、铅、钛	干	单烷氧基钛酸酯
铝、镁等金属的氧化物，水和氧化铝	湿	单烷氧基焦磷酸酯钛酸酯
	干	单烷氧基钛酸酯

3）填料的表面处理　硅烷偶联剂随着品种不同，要求填料的表面处理方法也不同。一般都是将偶联剂配成水溶液或非水溶液使用。为了能充分浸润增强材料和填料，一般所用的偶联剂含量很低（约 0.5%～1%）。只有在无机物表面生成偶联剂单分子膜时，才具有最充分的偶联作用。为了获得单分子膜层，可以通过填料的比表面积与偶联剂所能形成的单分子膜比表面积进行计算而得。

4）填料的含湿状态　由于钛酸酯偶联剂的类型各异，它们对所用填料的干湿状态即含水量大小有一定要求。通常单烷氧基型钛酸酯偶联剂并不需要加水分解，不能配成水溶液，也不希望填料含水量高（必时还要烘干）。螯合型和单烷基焦磷酸酯型钛酸酯偶联剂则能利用填料中的部分水，从而可用于湿态填料的处理。配位体型适用面较广，对水分要求不很严格。关于各种填料对钛酸酯偶联剂的适应性见表 2.7-87。

应用钛酸酯偶联剂时，一般是用有机溶剂如石油醚、甲苯、乙烷/丁烷等，将其配成含量为 0.5%～2% 的溶液，然后与填料混匀，在 100℃左右活化 0.5～2 h 后（去除反应副产物），再与树脂混合。

5）其他添加剂　由于钛酸酯偶联剂的结构特性，在设计配方时还应注意如下因素。

① 配方中应尽量避免使用具有表面活性的助剂，它们会干扰或与钛酸酯竞争在界面处的偶联反应。氧化锌和硬脂酸就是表面活性物质，如果非使用这些助剂不可时，则应在填充剂、聚合物和偶联剂充分混合后再加入它们。

② 多数钛酸酯都不同程度地与酯类增塑剂发生酯交换反应，因此，酯类增塑剂的加入应在填充剂、聚合物与偶联剂充分混合形成之后。

5.4 偶联剂分述

偶联剂由于其特殊功能在增强塑料中应用很广泛，品种发展也很快，表 2.7-88 为一些重要的偶联剂品种及其适合的树脂类型。

表 2.7-88　一些重要的偶联剂品种及其适合的树脂类型

化学名称	结构式	牌号	适用树脂
乙烯基三乙氧基硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$	A-151	UP、PS、PE、PP
乙烯基三甲氧基硅烷	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$	A-172 KBC-1003	EP、PP、PE、PS、PVC
γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	A-1100 KH-550	EP、PF、UP、MF、PVC、PC、PE、PP、PA、PMMA
苯氮甲基三乙氧基硅烷	$C_6H_5-NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	南大-42	EP、PF、PA、ABS 等
γ-乙二氮基丙基三甲氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	A-1120	EP、PF、MF、PP、PE、PA
β-（3，4-环氧环己基）乙基三甲氧基硅烷	(3,4-环氧环己基)$-CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	A-186 KBM-303 Y-4086	EP、PF、UP、PVC、PC、ABS、PS、MF、PA、PP、PE
γ-（2，3-环氧丙氧基）丙基三甲氧基硅烷	$CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$（$CH_2$、CH 间以 O 成环氧）	A-187 KH-560 KBM-403 Z-6040	EP、PF、UP、PVC、PC、ABS、PS、MF、PA、PP、PE
γ-甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷	$CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	A-174 KH-570 KBM-50 Z-6030	UP、EP、PS、PE、ABS、PP、PMMA、S/AN

续表 2.7-88

化学名称	结构式	牌号	适用树脂
γ-巯基丙基三甲氧基硅烷	HS（CH_2）$_3$Si（OCH_3）$_3$	A-189 B-Z-6020	PP、PS、S/AN
γ-巯基丙基三乙氧基硅烷	HS（CH_2）$_3$Si（OC_2H_5）$_3$	KH-580	EP、PS、PSU、PVC、EPDM、腈/酚醛
γ-氯代丙基三甲氧基硅烷	Cl（CH_2）$_3$Si（OCH_3）$_3$	Y-4351	EP、PS等
乙烯基三过氧叔丁基硅烷	CH_2 ═ CHSi［OOC（CH_3）$_3$］$_3$	Y-5712	UP、PE、PP几乎所有热塑性塑料
γ-（N-对苯乙烯基甲基乙二胺基）丙基三甲氧基硅烷盐酸盐	[CH_2 ═CH—⟨苯环⟩—CH_2NH_2 CH_2—$CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$]·Cl	XZ-8-5069	UP、EP、PP、PE等
乙烯基三氯硅烷	CH_2 ═ $CHSiCl_3$	A-150 KA-100	UP等
N，N-二羟乙基-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	($HOCH_2CH_2$)$_2$N（CH_2）$_3$Si（OC_2H_5）$_3$	Y-2967	EP、PVC、PC、PA、PP
甲基丙烯酸氯化铬络合物	CH_2═C(CH_3)—C(═O—$CrCl_3$)(—O—$CrCl_3$)，两$CrCl_3$经O—H桥连	Volan （沃兰）	UP、PP、PF、MF、PS、PMMA等
异丙基三异硬脂酰基钛酸酯	(CH_3)$_2$CH—O—Ti—[O—C(═O)—CH(CH_3)(CH_2)$_{14}CH_3$]$_3$	TTS OL-T-999	EP、PVC、PP、PS、PA
异丙基三油酰基钛酸酯	(CH_3)$_2$CHO—Ti—[O—C(═O)—(CH_2)$_7$CH═CH—(CH_2)$_7CH_3$]$_3$	OL-T-951	PVC、PE、PP
亚乙基二氧二油酰基钛酸酯	(CH_2—O—)(CH_2—O—)Ti—[O—C(═O)—(CH_2)$_7$CH═CH(CH_2)$_7CH_3$]$_2$	OL-T-671	PE、PP、PVC
异丙基三（二辛基磷酸酯基）钛酸酯	(CH_3)$_2$CHO—Ti—[O—P(═O)(OC_8H_{17})$_2$]$_3$	TTOP-12	PE、PP、POM、PVC、PA、PPO、PPS、EP

5.4.1　硅烷偶联剂

1）乙烯基三（β-甲氧乙氧基）硅烷（A-172）　相对分子质量280，相对密度1.040，沸点285℃，折射率1.427，溶于水、乙醇、丙酮，可调制成pH值为4.5的透明水溶液。主要用于不饱和聚酯、环氧树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂和过氧化物交联的乙丙橡胶等。

2）γ-（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷（A-174）　相对分子质量248，相对密度1.04，沸点255℃，折射率1.429，水溶液pH值为3.5～4.0时，经搅拌可全部水溶，可溶于大多数有机溶剂，适用于不饱和聚酯、环氧树脂、PE、PP、PS、ABS树脂、PVC、PMMA、苯乙烯-丙烯腈共聚物、顺丁橡胶、三元乙丙橡胶和乙丙橡胶等，可显著改善填充剂的润湿性和制品的力学性能和电性能。

3）γ-氯代丙基三甲氧基硅烷（A－143）　相对分子质量198，相对密度1.08，沸点192～96℃，溶于大多有机溶剂，在pH值为4.0～4.5的水中经搅拌完全水解。用于处理玻璃纤维可改善其与聚合物的结合力，特别适用于环氧树脂/玻璃纤维、聚苯乙烯/玻璃纤维层压品，可改善制品的抗弯强度和干湿状态的抗拉强度。

4）乙烯基三氯硅烷（A-150）　相对分子质量162，相对密度1.26，沸点91℃，折射率1.432，水解激烈。为降低水解速度，调制水溶液时，可使用水与丙酮或甲苯的混合溶剂。主要用于玻璃纤维的表面处理。

5）N-β-（氨乙基）-γ-氨丙基三甲氧基硅烷（A-1120）　相对分子质量222，相对密度1.04，沸点259℃，折射率1.448，溶于水，因含氨基，能提高制品的透明性、湿润状态的物理力学性能及电性能，降低层压品的吸水性，改良耐污染性。

6）N-β-（氨乙基）-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷（KBM-602）相对密度0.97，折射率1.445，溶于水。主要用于环氧树脂、脲醛树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂等热固性树脂的增强改性。

7）γ-氨丙基三乙氧基硅烷（A-1100）　相对分子质量221，相对密度0.94，沸点217℃，折射率1.420，可溶于水，适用于PVC、环氧树脂、酚醛树脂、PE、PP、PC、PA、聚砜、聚甲醛、PMMA等热固性树脂和热塑性树脂。

8）乙烯基三乙酰氧基硅烷（6075）　相对分子质量232，相对密度1.17，沸点223℃，折射率1.420。配制溶液时，最好边搅拌边向水或乙醇中加入本品。主要用于聚酯层压板用的玻纤表面处理，具有用量少、效果好的优点。

9）乙烯基三乙氧基硅烷（A-151）　相对密度0.90，折射率1.395，溶于醇类、酮类和酯类溶液。主要用于不饱和聚酯，丙烯酸树脂、PP、PE、PVC等树脂用填充剂的表面处理。

10）γ-巯基丙基三甲氧基硅烷（A-189）　相对分子质量238，相对密度1.07，沸点212℃，折射率1.440，在pH值为5的水溶液中经搅拌可完全水解。适用于环氧树脂、PS、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、丁苯橡胶等增强剂的表面处理。

11）γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氨基硅院（A-187）　相对分子质量236，相对密度1.06，沸点290℃，折射率1.427，溶于大多有机溶剂，在pH值为3.0～4.5的水中完全溶解。适用各种热固性树脂和热塑性树脂增强改性剂的表面处理，可大幅度增强制品的物理力学性能和耐水性。

12）β-（3，4-环氧环己基）乙基三甲氧基硅烷（A-186）　相对分子质量246，相对密度3.05，沸点310℃，折射率1.449，溶于大多有机溶剂，调制水溶液时，常使用水和乙醇的混合溶剂。本品可适用各种热固性和热塑性塑料增强剂的表面处理。

13）γ-脲基丙基三乙氧基硅烷（A-1160）　相对分子质量264，相对密度0.91，折射率1.386，溶于水，适用于热固性树脂增强材料表面处理，可提高复合材料强度。

14）γ-胩基硫代丙基三羟基硅烷（QZ-8-5456）　无色或淡黄色的50%水溶液，相对密度1.190，黏度10～20 mPa·s，pH值为5。主要用于玻璃增强PS-PP、苯乙烯-丙烯腈共聚物等树脂增强的偶联剂。若用它处理过的玻纤干混到树脂中，可提高注射成形产品的抗弯强度和抗拉强度。本品也可用于处理玻璃布，提高各种层压板的力学性能。

15）N-乙烯基苄基-N-三甲氧基硅烷基丙基乙二胺盐（Q-Z-8-5069）　相对密度0.933，黏度0.7～1.0 mPa·s，折射率1.414，可溶于醇类，以50%的甲醇溶液在水中可乳化。本品为阳离子型硅烷偶联剂，特别适合热塑性塑料与玻纤或与金属的复合材料处理，也可用于其他填充剂的表面处理，处理后的填充剂，放置1年活性不变。

16）γ-（多亚乙基撑氨基）丙基三甲氧基硅烷　相对密度0.91，折射率1.442，以含硅烷50%的液体出售。因含氨基，适用于尼龙、PC、缩醛树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物、PVC等塑料的玻璃纤维增强剂的处理。

17）苯氨甲基三乙氧基硅烷　淡黄色油状液体，溶于醇、酮、醚、酯、烃等溶剂，不溶于水，含氯量0～10^{-6}，相对密度1.021 0，沸点132℃，折射率1.485 7。主要用于玻纤处理，适用于酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯等塑料增强。

18）双（γ-三乙氧基硅烷基丙基）四硫（Si-69）
无色或微黄色透明液体，溶于有机溶剂，不溶于水，折射率1.493 7，相对密度1.098。适用于硫磺化橡胶的增强剂处理，以及白炭黑、玻璃纤维、滑石粉、云母粉、粉煤灰、黏土等含硅物质的表面处理。

5.4.2　钛酸酯偶联剂

1）丙基三异硬脂酰基钛酸酯（TTS）　红棕色油状液体，相对分子质量955，相对密度0.989 7，黏度164.5 mPa·s，闪点179℃，为单烷氧基型钛酸酯偶联剂，适用于PP、PE、环氧树脂、PVC、聚氨酯等树脂的填充体系，对碳酸钙、水合氧化铝等不含游离水的干燥填充剂特别有效。在顺丁橡胶、丁基橡胶和三元乙丙橡胶等合成橡胶填充体系中也有良好的偶联效果。

2）异丙基三油酰基钛酸酯（OLT-951）　红色液体，相对分子质量951.3，相对密度0.8945。黏度39.6 mPa·s，闪点197℃，为单烷氧基钛酸酯类偶联剂，对PP、PE等聚烯烃塑料的填充体系有优良的偶联效果，适用于碳酸钙等填料，可提高制品的抗冲强度、伸长率、尺寸稳定性和热变形温度，改善制品的表面光泽。

3）三（十二烷基苯磺酰基）钛酸异丙酯（KR-9S）　单烷氧基型钛酸酯偶联剂，水解稳定性高，热稳定性较好，但易发生酯交换反应。适用于环氧树脂、聚酯、PP、PS等树脂的填充体系，可作为环氧树脂和聚酯的触变剂。

4）三（二辛基磷酰氧基）钛酸异丙酯　单烷氧基磷酸酯型钛酸酯偶联剂，热稳定性和水解稳定性良好，有一定的阻燃效果，适用于聚甲醛、LDPE、软质PVC、环氧树脂、不饱和聚酯、PS等树脂，可提高制品的抗冲击性能，增加填充量。

5）4-氨基苯磺酰基二（十二烷基苯磺酰基）钛酸异丙酯（KR－26S）　单烷氧基钛酸酯偶联剂，具有良好的热稳定性。适用于软质PVC、聚酰胺-酰亚胺、聚碳酸酯、酚醛树脂、合成橡胶等聚合物填充体系，有交联效果，制品的抗冲击性、热稳定性及模量高。

6）三（二辛基焦磷酰氧基）钛酸异丙酯（TTOPP-38S）
单烷氧基焦磷酸酯基型钛酸酯偶联剂，有吸收游离水的作用，对含湿量较高的填料偶联效果好。适用于PP、PVC、PS、

尼龙、热塑性聚酯、醇酸树脂、蜜胺树脂、环氧树脂等，可增加填充量，改善加工性，提高制品的抗冲击性。

7）四辛氧基钛二［二（十三烷基）亚磷酸酯　配位体型钛酸酯偶联剂，适用于聚乙烯、聚醋酸乙烯酯、醇酸树脂、环氧树脂、不饱和聚酯等树脂的填充体系，有提高填充量，降低黏度，改善散热性、颜料分散性和耐酸性等效果。

8）四辛氧基钛二（二月桂基亚磷酸酯）　配位体型钛酸酯偶联剂，特性和用途与 KR－46B 类似。

9）二（亚磷酸二辛酯基）钛酸四异丙酯（KR-4Lb）配位体型钛酸酯偶联剂，用于 PVC/碳酸钙体系，有降低黏度的效果。在胺类固化液体环氧树脂填充体系、双组分聚氨酯填充体系中也有降低黏度、提高填充量的效果。

10）二异硬脂酰基钛酸乙二酯（KR－201）　螯合型钛酸酯偶联剂，特别适合于湿含量高的填料如陶土、滑石粉、湿法二氧化硅、水处理玻璃纤维、硅酸铝、炭黑等，在多种塑料中有良好的偶联效果。可提高制品的抗冲强度，增加填充量，改善加工流变性能。

11）二（二辛基磷酰氧基）钛酸乙二酯　螯合型钛酸酯偶联剂，适用高温填充体系，其特点和用途与 KR-201 相似。

12）二（二辛基焦磷酰氧基）氧代醋酸钛（KR-138S）

螯合型钛酸酯偶联剂，吸湿性强，对低密度 PE/陶土、PP/果壳粉、PS/木粉、软质 PVC/碳酸钙等填充体系有良好的偶联效果，可提高填充量和抗冲强度，改善加工流变性。此外，本品还适用于环氧树脂、醇酸树脂、不饱和聚酯等热固性树脂的填充体系。

5.4.3　铝酸酯偶联剂

1）DL-411-A 和 DL-411-AF　化学式 $(C_3H_7O)_x \cdot Al(OCOR')_m \cdot (OCOR^2)_n \cdot OABy$，白色或淡黄色蜡状固体，熔点 60～90℃，降黏幅度大于 98%，热分解温度 300℃，适用于各种无机填料（颜料）的表面活化处理，如轻（重）质碳酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁、滑石粉、石棉粉、钛白粉、氧化锌、氧化铝、氧化镁、铁红、铬黄、炭黑、立德粉、硫酸钡、云母粉、高岭土、炼铝红泥、叶蜡石粉和粉煤灰等无机填料活化处理。可在 PVC、ABS、聚氨酯、PS、PC、PA 和聚酯的填充体系中应用。

经铝酸酯类偶联剂处理，活性填料的吸水率下降，粒度减小，吸油量减少，填充量提高，制品成本降低。

2）DL411-D 和 DL411-DF　化学式 $(C_3H_7O)_x \cdot Al(OCOR')_m \cdot (OCOR^2)_n \cdot OABy$，白色或淡黄色蜡状固体，熔点为 60～90℃，热分解温度为 330℃。其适用范围和使用效果同 DL-411-A 和 DL-411-AF 相似，但 DL411-DF 具有增白作用。

其他铝酸酯偶联剂的名称和性能见表 2.7-89。

表 2.7-89　铝酸酯偶联剂的名称和性能

型　号	性　状	名称或结构式	适用范围	性能特点
DL411-B	无色或浅黄色透明液体	$(i\text{-}C_3H_7)_x Al[(C_{16} \sim C_{18})(H_{31} \sim H_{35})O_2]_m D_n$	涂料用无机填料、颜料及阻燃剂表面处理	色浅，降黏，增加填充量，提高熔融温度 75～80℃，熔化时间（160℃）≤5 min，杂质≤0.2%
DL411-C				
DL-811	白色蜡状固体		涂料用无机填料、颜料及阻燃剂表面处理	色浅，降黏，增加填充量，提高熔融温度 75～80℃，熔化时间（160℃）≤5 min，杂质≤0.2%，不易水解
DL-812	黄色透明液体	$(RO)_x Al[(C_{11} \sim C_{16})(H_{29} \sim H_{33})O_2]_m$	涂料、橡胶用无机填料、颜料及阻燃剂表面处理	色浅，降黏，增加填充量，提高熔融温度 75～80℃，熔化时间（160℃）≤5 min，杂质≤0.2%，不易水解
DL-414				
DL412-A		$(RO)_x Al[(C_{16} \sim C_{18})(H_{29} \sim H_{33})O_2]_m D_n$		含双键，参与交联
DL412-B				
DL-481	浅黄绿色荧光性液体	$(RO)_x Al[(C_{11} \sim C_{16})(H_{11} \sim H_{21})O_4]_m$	PVC 用填料表面处理	兼具增塑作用
DL-881				
DL-482	棕红色黏稠液体	$(RO)_x Al(C_7H_9O_4)_m$	不饱和聚酯用填料及阻燃剂表面处理	含双键，参与固化反应
DL-882				
DL-451-A	白色蜡状固体	$(RO)_x Al(C_{16}H_{34}PO_4)_m$	塑料、涂料用填料及阻燃剂表面处理	降黏性极好
DL-851				
DL-482	浅黄色液体		塑料、涂料用填料及阻燃剂表面处理	低黏度
DL-429	棕红色黏稠液体	$(RO)_x Al(C_{21}H_{34}O_2)_m$	塑料、涂料用填料及颜料表面处理	含双键，参与交联

续表 2.7-89

型　号	性　状	名称或结构式	适用范围	性能特点
DL-427	无色或浅黄色透明液体		塑料、涂料用填料及颜料表面处理	较好的防沉降性
DL-467	浅黄色液体	$(i\text{-}C_3H_7O)_xAl\begin{cases}[(C_{16}\sim C_{18})(H_{31}\sim H_{33})O_2]_m \\ (O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CHCH_2)_n\end{cases}$	涂料、橡胶用填料表面处理	含双键，参与交联

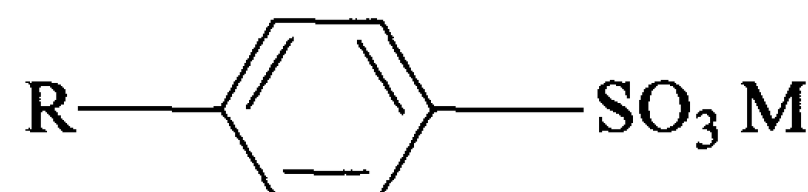
5.4.4 锆类偶联剂

这类偶联剂主要依赖进口，代表性产品是美国 Cavedon 化学公司的系列产品，品种和性能见表 2.7-90。

5.4.5 有机铬类偶联剂

有机铬偶联剂发展历史长，合成及应用技术较成熟，成本低，但品种单调，适用范围和偶联效果不如硅烷和钛酸酯类。其代表性品种为：甲基丙烯酸氯化铬的配合物，沃兰。

结构式：



沃兰为暗绿色液体，具有醇类气味，固体含量 > 28%，铬含量 ≥ 6%。相对密度 1.0 ~ 1.1（20℃），pH 值 1 ~ 3，可溶于水，用水稀释后会逐渐分解，不耐碱，不耐高温及大量无机盐类。

表 2.7-90　锆类偶联剂的系列产品剂性能

牌号及性能	Cavco Mod A	Cavco Mod C	Cavco Mod C-1	Cavco Mod F	Cavco Mod M	Cavco Mod M-1	Cavco Mod S
有机官能团	氨基	羧基	羧基	羧基	甲基丙烯氧基	甲基丙烯氧基，羧基	巯基
外观	无色透明液体	浅黄色半透明液体	浅黄色透明液体	浅黄色透明液体	黄色透明液体	浅黄色透明液体	无色半透明液体
金属含量/%	4.2 ~ 4.5	4.5 ~ 5.0	4.5 ~ 5.0	4.2 ~ 4.5	4.0 ~ 4.5	4.0 ~ 4.5	4.5 ~ 5.0
有机配合物含量/%	12 ~ 14	10 ~ 12	10 ~ 12	12 ~ 14	5.5 ~ 6.5	15 ~ 17	1 ~ 12
有效成分/%	24.5	22.7	24.1	25.7	17.5	24	22.9
相对密度	0.923	0.937	0.974	0.920	1.000	0.913	0.950
沸点/℃	70	68	70	69	78	70	70
2%水溶液 pH 值	4	3.8	4.2	4.5	3.5	3.7	4.1
适合树脂	EP、PA 及其氨基反应型树脂	丙烯酸酯类、热塑性树脂、含羧基树脂等	丙烯酸酯类、热塑性树脂、含羧基树脂等	PP、PE 等聚烯烃塑料	PP、PE、聚酯、聚丁二烯、聚氨酯等	不饱和聚酯、聚丁二烯、PE、聚氨酯等	合成橡胶
适合填料	水合氧化铝、碳酸钙、陶土、二氧化硅、氧化钛等	水合氧化铝、碳酸钙、陶土、二氧化硅、氧化钛等	水合氧化铝、碳酸钙、陶土、二氧化硅、氧化钛等	水合氧化铝、碳酸钙、陶土、二氧化硅、氧化钛等	水合氧化铝、碳酸钙、陶土、二氧化硅、氧化钛等	碳酸钙、陶土、二氧化硅等	炭黑、水合氧化铝、碳酸钙、陶土、二氧化硅、氧化钛等

5.4.6 其他类型偶联剂

代表品种有二聚磷酸二异辛酯硬脂酸镁（$C_{68}H_{138}O_{12}P_2Mg_2$），淡黄色粉末，商品名：南大-821，相对分子质量 1258.4，分解温度 220℃，部分溶于石蜡油、苯等有机溶剂，无毒，无味。

本品是以镁为中心原子的偶联剂，由我国南京大学化学系首创，分子结构中无水解基团，因此在与填充剂混合时对水分无严格要求。本品的分子中还含有可与高分子缠绕的基团和增塑润滑基团，具有良好的偶联效果，并可减少增塑剂和润滑剂的用量。适用范围广，可用于极性和非极性脂肪族聚烯烃，也可用于橡胶和合成纸等材料，一般用量仅为填充剂的 2% ~ 2.5%。

5.4.7 新型偶联剂

1）异氰酸酯型硅烷　这类硅烷分子内含有反应性极强的异氰酸根，用于树脂改性，从而提高树脂的黏着性能。

2）含氟硅烷　含氟硅烷能赋予材料表面润滑性、防水性和防污性，对含氟树脂亲和力强，可作为含氟树脂粘接底层的涂料使用。

3）乙烯基硅烷　为了赋予有机树脂室温固化性、黏着性、耐候性和耐溶剂性，开发了具有不同官能团、不同间隔基链长的乙烯基硅烷。

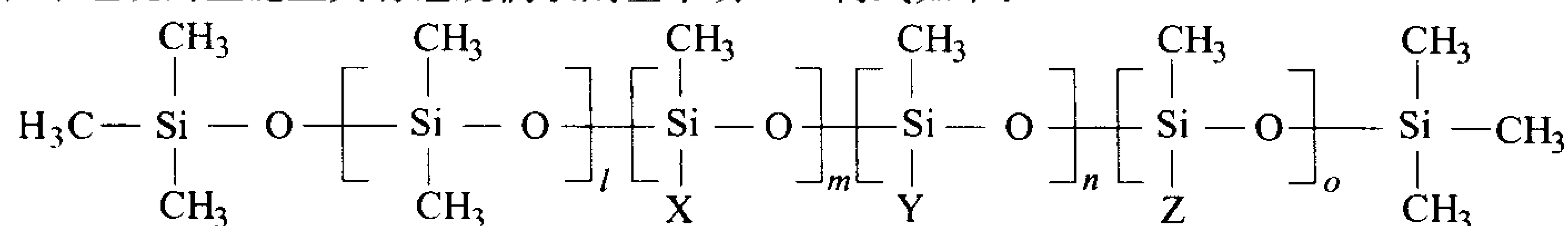
4）环氧硅烷　为了使硅烷偶联剂具有应力缓和性，开发了间隔基链长的环氧硅烷，这类硅烷中环氧基的反应性与以往的环氧基型硅烷相同，但由于间隔基链更长，并且不含醚氧结合键，具有优良的耐热性、耐水性。

5）螯合型硅烷　新开发的螯合型硅烷，分子中含有 β-酮酯结构，具有与金属配位的能力，期望用于金属离子定位或定位金属催化剂。

6）α-官能硅烷　国内外主要采用硅烷偶联剂是硅原子与有机官能团之间相隔 3 个亚甲基，即属于 γ-官能硅烷。一般

认为，γ-官能硅烷稳定性优于 γ-官能硅烷，但 γ-官能硅烷合成方法简单，原料易得，并且耐热性较好。如果在合成和使用过程中避免强碱介质，稳定性还是能够满足要求的。

7）聚合型硅烷　日本 UNC 公司新开发的新型高分子偶联剂 MMCA，就是在聚硅烷的主链上具有硅烷偶联剂基本功能水解和各种有机官能基的高分子化合物。MMCA 除具有作为无机、有机界面的黏合助剂的功能外，还可赋予复合材料耐热性、耐磨耗性、耐药品性、耐冲击性和疏水性等。因此，MMCA 可在使用硅烷偶联剂的所有领域中广泛应用。结构式如下：



式中，X 为烷氧甲基；Y 为具有反应的官能基（环氧基、羧基、一元醇基等）；Z 为与有机物相容性好的基团（烷基、芳烷基等）。

6　抗氧剂

6.1　分类及特点

抗氧剂的品种很多，可从不同的角度分类。目前常用的方法是按化学结构分类或按作用机理分类。

(1) 按照抗氧剂的化学结构分可分为如下几类。

1）酚类抗氧剂　包括：单酚化合物、双酚化合物、三酚化合物、多酚化合物、对苯二酚和硫代双酚化合物。

2）胺类抗氧剂　包括：苯胺、二苯胺、对苯二胺及喹啉衍生物。

3）亚磷酸酯类。

4）硫酯类。

5）其他类。

在以上五类中，酚类和胺类是抗氧剂的主体，其产耗量约占总量的 90% 以上。一般来说，胺类抗氧剂的防护效能比酚类高，但多数胺类抗氧剂受光和氧作用后程度不等地发生变色，有色和污染之弊，不适合浅色、艳色和透明制品，因此在塑料中应用较少，主要用于橡胶。

(2) 按照抗氧剂的作用机理分

可将其分为如下几类。

1）主抗氧剂　结构中含有自由剂捕捉剂、电子给予体或质子给予体，通过偶合反应（终止反应）或给出一个氢原子阻止聚合物中自由基的破坏作用。最常用的主抗氧剂是酚类，这类抗氧剂的最大优点是对塑料颜色影响很小，可用于接触食品的制品。

2）助抗氧剂　主要是过氧化物分解剂。由于聚合物氧化过程中过氧化物会引发新自由基，从而加速氧化过程。因此阻止过氧化物的这种反应可使聚合物的降解速率下降，稳定性提高。

3）金属钝化剂　重金属化合物的存在，对聚合物降解起助催化作用，促使过氧化物生成自由基，如铜化合物、铁盐对橡胶，聚丙烯，纤维素衍生物，尤其是对含有大量丁二烯的聚合物具有很大的催化作用。

6.2　应用及举例

6.2.1　抗氧剂性能要求

理想的抗氧剂应具备如下使用条件。

1）抗氧效能高；

2）无毒，无刺激；

3）耐热性好，在加工温度下稳定；

4）挥发性和迁移性小，耐（水、油、溶剂及洗涤液等）抽出性高，防护效能持久；

5）与树脂的相容性好，不喷霜；

6）污染性和着色性小；

7）与其他助剂无化学反应；

8）不影响树脂的加工性能和其他性能；

9）价格低廉。

任何一种抗氧剂不可能全部满足上述所有要求，在选用时应根据制品的使用环境，从多方面权衡，既要保证主要的性能要求，又要兼顾到其他性能。

6.2.2　实例

1）在聚丙烯中的应用　聚丙烯在隔绝氧的条件下，即使加热到 290℃稳定性也较好；但在氧存在下，其自氧化速度就会大大加快，即聚丙烯对于氧化作用非常敏感。为此，在加工之前必须采用稳定化处理，一般在聚合阶段和造粒过程中分别添加适量抗氧剂。

聚丙烯的加工温度为 220～280℃，若不加抗氧剂，在此温度下会产生热降解，使其熔体流动阻力增大。工业上常用的抗氧剂体系主要是酚类、亚磷酸酯及磷酸酯类。工业上使用的聚丙烯抗氧化体系一般采用含磷化合物与受阻酚类抗氧剂并用，以获得良好的协同作用。而对加工稳定性要求不高时，单独使用高分子量的酚类抗氧剂即可。含磷化合物具有良好的耐抽出性和抑制色污功能。

2）在聚乙烯中的应用　聚乙烯对氧作用的敏感性略低于聚丙烯，抗氧剂用量相对少。一般加入量为 0.01%～0.1%。聚乙烯加工温度为 180～280℃，如吹塑用颗粒状聚乙烯树脂加工时只需 0.01%～0.05% 的 264 或 DLTP 即可；通讯、动力用电缆等稳定性要求较高的制品，应选择低挥发性、高分子量的受阻酚，如抗氧剂 WSP、CA、330、1010、1076 等，抗氧剂 1076 一般用于高密度聚乙烯中。如果加工温度很高，选用 1010 及亚磷酸酯类抗氧剂，因为抗氧剂 1790 和 1010 在高分子量的高密度聚乙烯中应用效果很好。化学交联的聚乙烯可选用硫代双酚及聚合的二氢化喹啉衍生物等。

低密度聚乙烯主要用于吹塑薄膜，加工温度约 200℃，加工时受氧化作用分子会发生交联，进而生成凝胶状停留于薄膜中成为肉眼可见的聚集体，通常称之为"鱼眼"。吹塑用的抗氧剂要求相容性好，但很难避免抗氧剂分散不均，为防止薄膜被吹破或出现"喷霜"现象，添加剂加入量不应超过 0.1%。

用于电缆的交联聚乙烯产品在长期使用过程中，不仅外受紫外线照射，而且内有通电时产生 100℃左右高温，故要求所用抗氧剂有极好的相容性、抗抽出性和长效性。为克服铜离子的氧化作用，需配合使用金属钝化剂。

3）在苯乙烯系塑料中的应用　聚苯乙烯在惰性环境中受热会发生分解，生成苯乙烯单体和低聚物等。未改性的聚苯乙烯属于较稳定的聚合物，因此在有些要求不太高的应用领域中，制品可不加抗氧剂。但重复加工（添加废料），易导致聚苯乙烯变质，需添加抗氧剂。常用的抗氧剂为 3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸十八烷基酯。稳定剂用量不超过 0.15%，必要时与亚磷酸酯或磷酸酯并用以改善色泽。

聚苯乙烯对光氧化作用较敏感。发生光氧化后，制品出现泛黄和脆化现象，3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸

十八烷基酯兼具抗氧化、抗光氧化双重功能，若再加适量的紫外线吸收剂，协同效果更好。

苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN），比未改性聚苯乙烯稳定性差，即使在惰性条件下，在加工期间就出现色污。重复加工，树脂的熔体流动系数明显上升。表明发生降解。加入亚磷酸酯，如亚磷酸三-（2，4-二叔丁基苯基）酯，与酚类抗氧剂 3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸十八烷基酯并用，即使加工温度达到 230 ~ 250℃，降解程度大大减少。一般抗氧剂用量为 0.1% ~ 0.2%。

抗冲聚苯乙烯（HIPS）分子中含有丁二烯结构单元，对氧化作用的敏感性更大，这是由于丁二烯链段的不饱和双键更容易被氧化。这种共聚物一旦泛黄，力学性能就会下降。

HIPS 的常用抗氧剂主要为 2，6-二叔丁基对甲酚（BHT）、3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸十八烷基酯、1，1，3-三（5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基）丁烷、硫代二丙酸二月桂基酯等，用量为 0.1% ~ 0.25%。

4）在 ABS 树脂中的应用　用于 ABS 的抗氧剂与用于聚丙烯的抗氧剂数目相当。ABS 树脂与 HIPS 相同，分子中含有丁二烯的不饱和双键，且所含不饱和双键数约高于改性聚苯乙烯 20%，故对氧化作用更敏感。

常用的抗氧剂有：烷基双酚、1076、亚磷酸酯等。将亚磷酸酯与酚类抗氧剂并用可以提高稳定效率。

6.3 使用建议

6.3.1 毒性

部分抗氧剂的毒性数据见表 2.7-91。

6.3.2 抗氧剂效能试验

抗氧剂效能的测试方法如下：

1）对比聚合物添加抗氧剂前后的物理、力学、电性能等的变化；

2）测定聚合物与氧作用的诱导期及聚合物中羰基含量的多少；

3）利用典型体系，即根据聚合物同系低分子化合物的氧化反应动力学，确定抗氧剂的效能；

4）用已知结构的氢过氧化物或烷基过氧化物测定抗氧剂的效能。

6.3.3 配合效应

（1）加合效应

当两种或两种以上助剂并用的效果大致等于各单独应用效果的加合时，即为加合效应。如主抗氧剂中不同相对分子质量或不同空间位阻程度的酚类抗氧剂并用，有时由于发挥各自特性，可以在较宽广的范围发挥抗氧化作用。如果配方中使用一种高浓度的抗氧剂时，可能引起强化抗氧化效应，往往可以采用几种不同浓度的抗氧剂并用以避免有害作用，又可发挥加合作用，但一般加合效应不大、也不理想。

表 2.7-91　部分抗氧剂的毒性数据

抗氧剂名称	实验动物及方法	LD_{50} /mg·kg^{-1}	抗氧剂名称	实验动物及方法	LD_{50} /mg·kg^{-1}
酚类抗氧剂			胺类抗氧剂		
没食子酸异戊酯	小鼠经口	1 280 ~ 1 850	N-1，3-二甲基丁基-N′苯基对苯二胺	小鼠经口	2 500
叔丁基化对甲氧基苯酚	大鼠经口	5 000	N，N′-二（1，4-二甲基戊基）对苯二胺	小鼠经口	750
（BHA）	小鼠经口	1 250	N-苯基-N′-异丙基-对苯二胺（4010NA）	小鼠经口	800
2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚	大鼠经口	2 450	2，2，4-三甲基-6-乙氧基-	小鼠经口	3 200 ~ 4 700
（264，BHT）	小鼠经口	2 400	1，2-二氢化喹啉（ETMQ）	大鼠经口	3 150
2，4-二辛硫基-6-（3′5′-二叔丁基-4′-羟基苯氨基）-1，3，5-均三嗪（565）	小鼠经口	> 5 000	吩噻嗪	大鼠经口	5 000
4，4-亚丁基双（3-甲基-6-叔丁基苯酚）（BB）	小鼠经口	> 8 000	N-苯基-β-萘胺（防老剂丁）	大鼠经口	2 000
没食子酸月桂酯	大鼠经口	6 500	硫系抗氧剂		
	大鼠注腹腔	100 ~ 120	硫代二丙酸二月桂酯	小鼠经口	> 2 000
2，6-二叔丁基-4-羟甲基苯酚	大鼠经口	7 000	（DLTP）	大鼠经口	> 2 500
2，2′-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁基酚）（2246）	大鼠经口	6 500	硫代二丙酸二硬脂醇酯	小鼠经口	> 2 000
3，5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸十八酯（1076）	大鼠经口	> 10 000	（DSTP）	大鼠经口	> 2 000
山梨酸	大鼠经口	10 500	硫代二丙酸月桂硬脂醇酯	小鼠经口	> 6 000
山梨酸钾	小鼠经口	5 800	（LSTP）	小鼠腹腔内	> 6 000
抗氧剂 1010	小鼠经口	> 5 000	β，β′-硫代二丁酸二（十八醇酯）	小鼠经口	> 9 000
对苯二甲酸二（2，6-二）甲基-3-羟基-4-叔丁基苯基甲硫醇酯	大鼠经口	> 10 000		大鼠经口	> 9 000
4，4′-硫代双（6-叔丁基	大鼠经口	5 000	二乙基二丁酸氨基甲酸锌（EZ）	小鼠腹腔内	> 2 000
间甲酚）（300）	小鼠经口	> 3 000		兔经口	600
抗氧剂 3114	大鼠经口	> 6 800	二丁基二丁酸氨基甲酸锌（BZ）	小鼠腹腔内	> 2 000
三（β-3.5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸乙酯基）三异氰酸酯（抗氧剂 3125）	小鼠经口	> 14 230	二甲基二硫代氨基甲酸锌（PZ）	大鼠经口	1 400 ± 99
				兔经口	400
			磷系抗氧剂		
			亚磷酸三壬基苯酯（TNP）	大鼠经口	28 mL/kg
			亚磷酸三苯酯（TPP）	大鼠经口	2 800
			亚磷酸二苯异癸酯（DPDP）	大鼠经口	> 10 000
			亚磷酸三（十八烷酯）	大鼠经口	> 10 000
			亚磷酸三癸酯	大鼠经口	> 3 160

(2) 协同效应

两种或两种以上助剂并用，其作用远大于单独使用的效果总和，称为协同效应，这种作用常比单纯加合作用大几倍甚至几十倍。抗氧及应用中的协同效应遵循下列规律。

1) 将主辅抗氧剂并用，能产生最强的协同效应。

2) 主抗氧剂之间并用，属于抗氧机理相同而活性不等的自由基捕捉剂的并用体系。原理是较弱的一个自由基捕捉剂上的H原子不断转移到较强的自由捕捉剂基团上使后者在氧化过程中的H原子浓度不变，就能充分发挥强自由基捕捉剂的抗氧作用。

3) 抗氧剂与炭黑并用，试验表明大多数胺类和酚类抗氧剂的效能在炭黑存在时显著下降，可能是因为炭黑直接催化抗氧剂的氧化，增加抗氧剂消耗速度所致。而含硫醚键的化合物与炭黑有协同效应，这与炭黑的特殊化学结构有关。

4) 抗氧剂与紫外线吸收剂并用，是一种耐光、耐热、耐氧老化的稳定体系，紫外线吸收剂的并用起消除抗氧剂在光照期间所形成的活性产物，保护硫化物免受分解。

(3) 对抗效应

当一种稳定剂与另一种稳定剂并用时，如果对聚合物的稳定或其他性能产生有害影响，则称两种稳定剂发生了对抗效应，或反协同效应。如上述炭黑与大多数胺类或酚类稳定剂存在对抗效应。

(4) 催化氧化效应

当体系中抗氧剂浓度超过一定值后，抗氧剂直接与分子氧反应的机会增加，容易形成新自由基而产生强烈的氧化效应。因此，一般抗氧剂使用量有一个临界浓度，即最佳使用浓度范围，否则用量太多，反而产生强化氧化效应，加速聚合物的老化。

6.4　抗氧剂分述

6.4.1　重要的主抗氧剂

1) 酚类　酚类抗氧剂主要包括2，6-二叔丁基-4-甲酚（抗氧剂264，BHT）、3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸十八醇酯（抗氧剂1076）、四［3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯酚）丙酸］季戊四醇酯（抗氧剂1010）、1，1，3-三（2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯酚）（抗氧剂CA或TCA）、4′4-硫代双（6-叔丁基邻甲酚）（抗氧剂736）、2′2′-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）（抗氧剂2246）等。常见酚类抗氧剂的结构、特性及适合树脂见表2.7-92。

表2.7-92　塑料抗氧剂类型及性能

化学名称（商品名称）	结构式	外观	熔点/℃	用量/%	适用树脂	特性
主抗氧剂 酚类						
2，6-二叔丁基-4-甲酚（抗氧剂264，BHT）	CH_3—⟨苯环（+，+）⟩—OH	白色结晶粉末	70	0.5~2	ABS、PE、PP、PVC、PETP、PS等	应用极其广泛的非污染性抗氧剂之一，可有效抑制塑料在空气中氧化、热降解及铜害等。无毒，无嗅，无污染，不着色，易混炼，不喷霜，适合白色、浅色制品，泡沫塑料，食品包装材料
3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸十八醇酯（抗氧剂1076）	HO—⟨苯环（+，+）⟩—$CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}$—O $C_{18}H_{37}$	白色结晶粉末	49~52	0.1~1	PE、PP、PS、PVC、PA、PETP、ABS、PU、PMMA、EPDM等	抗氧效能高，与树脂的相容性好，不着色，无污染，无毒，耐洗涤，挥发性小，适合白色、浅色制品及食品包装材料
四［3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯酚）丙酸］季戊四醇酯（抗氧剂1010）	$\left(HO—⟨苯环（+，+）⟩—CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}—OCH_2\right)_4$C	白色流动性粉末	119~122	0.1~1	PE、PP、PS、PVC、PA、PETP、ABS、PU、POM、EPDM等	属于高分子量抗氧剂。具有优良的耐热氧化性能，抗氧效能高，毒性极小，适合高温耐抽出制品和接触食品的材料

续表 2.7-92

化学名称（商品名称）	结构式	外观	熔点/℃	用量/%	适用树脂	特性
1，1，3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯酚)丁烷（抗氧剂CA或TCA）	(OH, CH_3, + 取代苯基)$_2$CH—CH_2—CH(CH_3)—(苯基, CH_3, +)—OH	白色结晶粉末	185~188	0.1~1	PE、PP、PS、PVC、PA、PETP、ABS、POM等	属于高效能不着色酚类抗氧剂，挥发性小，无嗅，低毒，无污染，具有优良的耐热氧化和抑制铜离子氧化效能，与硫代二丙酮月桂酸酯具有协同效应
4′4-硫代双(6-叔丁基邻甲酚)（抗氧剂736）	HO—(苯环, +, CH_3)—S—(苯环, +, CH_3)—OH	白色结晶粉末	124	0.1~1	PE、PP、CR等	无毒，无嗅，不易挥发，耐热性高，具有链终止和分解过氧化氢双重功效
2，2′-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）（抗氧剂2246）	(OH, +, CH_3)苯环—CH_2—苯环(OH, +, CH_3)	白色结晶粉末	133	0.2~1	PE、PP、ABS、EVA等	应用极其广泛的抗氧剂，热稳定高，无毒，无污染，不着色，不喷霜，挥发性小，与紫外线吸收剂有良好的协同效应，可提高制品耐候性等
N-月桂酰基对氨基苯酚（防老剂-12）	HO—苯环—NH—C(=O)—$C_{11}H_{23}$	白色至浅灰色粉末	130~133		PE、PP、PS、PA等	微变色，不污染
N-硬脂酰基对氨基苯酚（防老剂-18）	HO—苯环—NH—C(=O)—$C_{17}H_{35}$	白色至浅灰色粉末	130~134		PE、PP、PS、PA等	微变色，不污染
叔丁基化对甲氧基苯酚（抗氧剂BHA）	HO—苯环(+)—OCH_3	白色结晶粉末			PP、PE、PS、PVC、CR等	
2′2-二（4-羟基苯基）丙烷（抗氧剂双酚A）	HO—苯环—C(CH_3)$_2$—苯环—OH	白色结晶粉末	156~158	0.3~2	PVC等	
2′2-双（3-甲基-4-羟基苯基）丙烷（抗氧剂双酚C）	HO—苯环(CH_3)—C(CH_3)$_2$—苯环(CH_3)—OH	白色结晶粉末		0.2~1.5	PVC、PE等	
2，4，6-三叔丁基苯酚（抗氧剂246）	(+)$_3$苯环—OH	白色结晶粉末	131			

续表 2.7-92

化学名称（商品名称）	结构式	外观	熔点/℃	用量/%	适用树脂	特性
双［2-羟基-5-甲基-3-（1′-甲基环己基）苯基］甲烷（抗氧剂 WSP）	（结构式：两个带OH、CH_3及甲基环己基的苯环经 CH_2 连接）	白色结晶粉末	132	0.1～5.0	PE、PP、PETP、PS、ABS 等	
4′4-亚甲基双（2，6-二叔丁基苯酚）（抗氧剂甲叉 4426 或 702）	HO—(二叔丁基苯环)—CH_2—(二叔丁基苯环)—OH	浅黄色结晶粉末	154～155	0.2～1.0	PE、CR、PET、NR 等	
4′4-二羟基-3，3′，5，5′-四叔丁基联苯）（抗氧剂 712）	HO—(二叔丁基苯环)—(二叔丁基苯环)—OH	浅黄色结晶粉末	186	0.5～1.0	PE、PP 等	
1，3，5-三甲基-2，4，6-三（3，5-二叔丁基-4-羟基苄基苯（抗氧剂 330）	（结构式：三甲基苯环上连接三个 CH_2—(3，5-二叔丁基-4-羟基苯基)）	白色结晶粉末	224	0.05～1.0	PP、PE、PS、PA、PETP、CR、NR 等	
4-甲氧基甲基-2，6-二叔丁基苯酚（抗氧基 762）	HO—(二叔丁基苯环)—$CH_2O\ CH_3$	白色结晶粉末	99～101	0.01～0.5	PP、PE 等	
1，1′-双（4-羟基-2-甲基-5-叔丁基苯基）正丁烷（抗氧剂 BB）	（结构式：两个 HO—(叔丁基、CH_3 取代苯环) 连于 CH—CH_2—CH_2—CH_3）	白色结晶粉末	212	0～0.5	PP、PE、PA、ABS、POM 等	
苯乙烯化苯酚（抗氧剂 SP）	（结构式：苯酚(OH)—[CH(CH_3)—苯基]$_n$）	浅黄色至琥珀色透明黏稠液体		0.2～0.5	PVC、PP、PS、PA、POM 等	
硫代双（3甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基）（抗氧剂甲叉-736）	HO—(叔丁基、CH_3 取代苯环)—CH_2—S—CH_2—(叔丁基、CH_3 取代苯环)—OH	白色结晶粉末	116～117	0.2～1.0	PP、PE、CR 等	

续表 2.7-92

化学名称（商品名称）	结构式	外观	熔点 /℃	用量 /%	适用树脂	特性
4′4-硫代双（3-甲基-6-叔丁基苯酚）（抗氧剂 300）	HO, S, OH, CH_3, CH_3	细微结晶粉末	约 160	0.1～1.0	PP、PE 等	
2′2-硫代双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）（抗氧剂 2246-S）	OH, OH, S, CH_3, CH_3	无色结晶粉末	约 86	0.1～1.0	PP、PE、PU、CPER 等	
硫代双（3，5-二叔丁基-4-羟基苄）（抗氧剂甲叉 4426-S）	HO, CH_2—S—CH_2, OH	白色结晶粉末	141～142	0.5～1.0	PP、PE 等	
胺类						
N′N-二-β-萘基对苯二胺（防老剂 FDNP）	NH, NH	浅灰色粉末	235	0.1～1.0	PE、PP、PA、NR 等	属通用型胺类抗氧剂，具有优良的热稳定性，抑制铜、锰等有害金属功能，可与紫外线吸收剂并用产生协同效应，改善制品的耐候性；污染性小，可用于浅色制品
N′N-二苯基对苯二胺（防老剂 H）	NH, NH	灰色粉末	152	0.1～0.3	PE、PP、PA、NR、石油树脂等	可改善制品的耐候性，但易使制品污染而带色
α-N-苯基萘胺（防老剂 A）	NH	无色片状结晶	62	0.1～0.5	PE、PA、NR 等	常用于电缆、电线料中，与防老剂 H 并用有协同效应，有毒，慎用
N-苯基-N′-环己基对苯二胺（防老剂 4010）	NH, NH	浅灰色粉末	115	0.1～1.0	PE、PP、PA、NR 等	可作为优良的抗氧剂和抗臭剂，主要用于橡胶工业
N-苯基-N′-异丙基对苯二胺（防老剂 4010NA）	NH, NH, CH_3, CH, CH_3	灰色粉末	＞70	0.1～1.0	PE、PS、PA、NR 等	
4，4′-二［4-（α，α′-二甲基苄基）］二苯胺（防老剂 425）	CH_3, C, CH_3, NH, CH_3, C, CH_3	红色粉末	96～99		PE、PP、ABS、PA、POM、PS、PMMA、PVC、CR、PU 等	不变色，无污染

续表 2.7-92

化学名称（商品名称）	结 构 式	外观	熔点 /℃	用量 /%	适用树脂	特 性
6-乙氧基-2，2，4-三甲基-1，2-二氢喹啉（抗氧剂 ETMQ）	C_2H_5O, CH_3, CH_3, CH_3, N H	黑褐色液体				
聚 2，2，4-三甲基-1，2-二氢喹啉（抗氧剂 TMQ）	[CH_3, CH_3, CH_3, N H]$_n$				聚烯烃等	
辅助抗氧剂 含硫类						
双［β-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸）］硫代二乙醇酯（抗氧剂 1035）	[HO—(苯环)—CH_2CH_2—C(=O)—O—CH_2CH_2]$_2$S	白色或无色结晶粉末	65～82			
1，3-二（4-羟基-3，5-二叔丁基苯氧基）-5-正辛硫基均三嗪（抗氧剂 858）	HO—(苯环)—O—C(=N—)…C—O—(苯环)—OH, N, N, C, SC_8H_{17}	白色结晶粉末	135～140	0.1～0.5	PP、ABS、PE、PS、PETP、PA 等	
1，3，5-三［β-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酰基］六氢均三嗪（抗氧剂 STA-1）	R—N, N—R, N, R；R=—$COCH_2CH_2$—(苯环)—OH	白色结晶粉末	266	0.01～1.5	PP、PE、PU 等	
三（3，5-二叔丁基-4-羟基苄基）三异氰酸酯（抗氧剂 3114）	O, C, R—N, N—R, O=C, C=O, N, R；R=—CH—(苯环)—OH	白色结晶粉末	221	0.1～1.0	PP、PE、PS、PVC、PA、PETP、CR、EPDM、ABS、PU 等	
三［β-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰乙基）］三异氰酸酯（抗氧剂 3125）	O, C, R—N, N—R, O=C, C=O, N, R；R=—CH_2CH_2OC—CH_2CH_2—(苯环)—OH	白色细针状结晶粉末	128～130	0.1～1.0	PP、PE、PS、PVC、PA、PETP、CR、EPDM、PAN 等	
2，4-二辛硫基-6-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯氨基）-1，3，5-均三嗪（抗氧剂 565）	HO—(苯环)—NH—C(=N—C(SC_8H_{17})=N—)N=C—SC_8H_{17}	白至浅黄色结晶粉末	91～96	0.1～1.0		

续表 2.7-92

化学名称（商品名称）	结构式	外观	熔点/℃	用量/%	适用树脂	特性
硫代二丙酸二月桂酯（抗氧剂 DLTP 或 DLTDP）	S（$CH_2CH_2COOC_{12}H_{25}$）$_2$	白色结晶粉末	41	0.5～2.0	PP、PE、PVC、CR、ABS、EVA 等	为分解过氧化物的抗氧剂；无污染，不着色，高温加工不分解，热稳定好；可用于食品包装材料
硫代二丙酸二硬脂醇酯（抗氧剂 DSTP 或 DSTDP）	S（$CH_2CH_2COOC_{18}H_{37}$）$_2$	白色结晶粉末	66	0.5～2.0	PP、PE、PVC、CR、ABS、EVA、EPDM 等	为分解过氧化物的抗氧剂，熔点高，不易挥发，热加工损失小；无污染，不着色，与抗氧剂 1010、1076、CA 等并用，与紫外线吸收剂并用有协同作用；毒性极小，可用于食品包装材料，尤其适合薄膜制品
硫代二丙酸月桂十八醇酯（抗氧剂 LSTP）	S($CH_2CH_2COOC_{12}H_{25}$)($CH_2CH_2COOC_{18}H_{37}$)	白色结晶粉末	55～59	0.1～1.0	PP、PE、PVC、CR、ABS、EVA、EPDM 等	
二乙基二硫代氨基甲酸锌（抗氧剂 EZ）	[$(C_2H_5)_2N-C(=S)-S-$]$_2$Zn	白色粉末	>175	0.1～0.5	PP、PE 等	
二丁基二硫代氨基甲酸锌（抗氧剂 BZ）	[$(C_4H_9)_2N-C(=S)-S-$]$_2$Zn	灰白色粉末	100	0.1～0.5	PP、PE 等	
二丁基二硫代氨基甲酸镍（抗氧剂 NBC）	[$(C_4H_9)_2N-C(=S)-S-$]$_2$Ni	黄绿色粉末	85～90	0.1～2.0	PP、PE 等	
2-氨基苯丙咪唑锌（抗氧剂 MBZ）	[苯并咪唑-C—S—]$_2$Zn	灰白至浅黄色粉末	>270 分解		PP、PE 等	
2-巯基苯丙噻唑锌（抗氧剂 MZ）	[苯并噻唑-C—S—]$_2$Zn	浅黄白色粉末	300 分解		PP、PE 等	
2-巯基苯丙咪唑（抗氧剂 MB）	苯并咪唑-C—SH（N-H）	微桃白色粉末	>280		PP、PE、PA 等	
2-巯基苯丙噻唑（抗氧剂 M）	苯并噻唑-C—SH	浅黄色粉末	>173		PP、PE、PA 等	

续表 2.7-92

化学名称（商品名称）	结构式	外观	熔点/℃	用量/%	适用树脂	特性
2-苯丙噻唑基二硫化物（抗氧剂 DM）	(苯并噻唑基)C—S—S—C(苯并噻唑基)	浅黄色粉末	< 173		PP 等	
含磷类						
磷酸-3，5-二叔丁基-4-羟基苄酯二乙酯（抗氧剂 1222）	HO—C₆H₂(+)₂—CH_2—O—P(→O)$(OC_2H_5)_2$	白色至淡黄色结晶	156～161			
十八烷基磷酸二（3，5-二叔丁基-4-羟基）苯酯（抗氧剂 1093）	[HO—C₆H₂(+)₂—O—]₂P(→O)—$C_{18}H_{37}$				PE、PP、CR、PETP、PA、PC、SBR、PU 等	
亚磷酸三苯酯（抗氧剂 TPP）	$(C_6H_5-O)_3P$	无色至淡黄色液体	沸点 200	0.3～1.0	PE、PP、PS、PVC、PA、PETP、EP 等	辅助抗氧剂，具有光稳定效果；有毒，带酚味，不能用于食品包装材料，主要用于 PVC 作螯合剂，与金属皂类配合减少金属氯化物的危害，保持透明制品的透明度
亚磷酸三丁酯（抗氧剂 TBP）	$(C_4H_9O-)_3P$				PP、PVC、PA、PETP、CP 等	
亚磷酸三酯（抗氧剂 TOP）	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)-CH_2-O]_3P$				PP、PVC、PA、PETP、CP 等	
亚磷酸三壬基苯酯（抗氧剂 TNP）	$(C_9H_{18}-C_6H_4-O)_3P$				PP、PVC、PA、PETP、EP 等	非污染性辅助抗氧剂，抗热氧化效能高，高温加工不变色；与酚类抗氧剂有协同作用，毒性小，可用于食品包装材料
亚磷酸三月桂酯（抗氧剂 TLP）	$(C_{12}H_{25}O)_3P$	浅黄色透明液体				
亚磷酸二苯辛酯（抗氧剂 DPOP）	$(C_6H_5-O)_2P-O-CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$	无色液体	−5	0.2～1.0	PE、PP、PVC、EP、PETP 等	辅助抗氧剂，兼具光稳定作用、抗变色功能
亚磷酸苯二辛酯（抗氧剂 PDIOP）	$C_6H_5-O-P(O-C_8H_{17})_2$	无色透明液体	−5		PE、PP、PVC、EP、PETP 等	

续表 2.7-92

化学名称（商品名称）	结构式	外观	熔点/℃	用量/%	适用树脂	特性
亚磷酸苯二异癸酯（抗氧剂 PDDP）	$C_6H_5-O-P(O-C_{10}H_{21})_2$	无色透明液体			PE、PP、PVC、EP、PETP 等	
亚磷酸三（2，4-二叔丁基苯酚酯）（抗氧剂 168）	$(\text{+}C_6H_3(\text{+})-O-)_3P$	白色粉末	183		PVC、PS、ABS、纤维素树脂等	
其他类						
3，5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰己二胺（抗氧剂 1098）	$(HO-C_6H_2(\text{+})_2-CH_2-CH_2C(=O)-NH-)_2(CH_2)_6$	白色至淡黄色结晶粉末	156～161			
3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸己二酯（抗氧基 259）	$(HO-C_6H_2(\text{+})_2-CH_2CH_2COO)_2(CH_2)_6$	白色至淡黄色结晶粉末	49～54			
双［3，3-二（3-叔丁基-4-羟基苯基）丁酸］乙二醇酯（抗氧剂 TM02）	$(CH_3-C(C_6H_3(\text{+})OH)_2-CH_2-COOCH_2-)_2$	结晶微细粉末	165			
金属钝化剂						
N-亚水杨基-*N'*-水杨酰肼（SSH）	$HO-C_6H_4-C(=O)-NH-N(H)-C(=O)-C_6H_4-OH$	浅黄色粉末	281～283	0.5	PP、PE 等	为金属螯合剂，对铜及其他金属的催化氧化抑制作用强；常与抗氧剂 1010、1076 或 1035 等并用
1，2-双（2-羟基苯甲酰）肼（BHH）	$HO-C_6H_4-C(=O)-NH-NH-C(=O)-C_6H_4-OH$	白色粉末	301	0.5	PP、PE 等	可溶于二甲基甲酰胺/乙醇混合液中，适合 PE、PP，与聚合物相容性好，无污染，不挥发，与其他抗氧剂或紫外线吸收剂并用有协同作用
N' N-二乙酰基己二酰基二酰肼（DAD）	$(CH_2)_4[C(=O)-NH-NH-NH-C(=O)-CH_3]_2$	白色粉末	252～257	0.3～0.5	聚烯烃等	聚烯烃有效的金属钝化剂，溶于二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、甲醇等

注：表中“+”表示叔丁基。

2）胺类　胺类抗氧剂的主要品种有 *N′N*-二-*β*-萘基对苯二胺（防老剂 FDNP）、*N′N*-二苯基对苯二胺（防老剂 H）、*α*-*N*-苯基萘胺（防老剂 A）、*N*-苯基-*N′*-环己基对苯二胺（防老剂 4010）等，基本结构和性能见表 2.7-92。

6.4.2　主要的辅助抗氧剂

亚磷酸酯类、硫代二丙酸酯类和硫醇类是典型的辅助抗氧剂，常用的有以下两类。

1）含硫酯类　这类辅助抗氧剂包括硫代二丙酸二硬脂醇酯（抗氧剂 DSTP，DSTDP）、硫代二丙酸二月桂酯（抗氧剂 DLTP，DLTDP）等，结构和性能见表 2.7-92。

2）亚磷酸酯类　亚磷酸酯类辅助抗氧剂的品种有亚磷酸三丙酯（抗氧剂 TPP）、亚磷酸二苯辛酯（抗氧剂 DPOP）、亚磷酸三（壬基苯酯）（抗氧剂 TNPP）等，结构和性能见表 2.7-92。

6.4.3　主要金属离子钝化剂

主要金属离子钝化剂包括 *N*-亚水杨基-*N′*水杨酰肼（简称 SSH）、1，2-双（2-羟基苯甲酰）肼（简称 BHH）和 *N*，*N′*-二乙酰基己二酰基二酰肼（简称 DAD）等，结构和性能见表 2.7-92。

6.4.4　新型抗氧剂

抗氧剂的耐久性是其主要的性能指标，也是现在抗氧剂研究中的重要课题。有些抗氧剂虽然有良好的抗氧能力，但由于挥发、迁移、喷霜和抽出等作用，往往容易从聚合物中损失掉，不仅使聚合物失去了必要的防护而且带来环境污染和致毒危险，经济上也不合算。近年来为了提高抗氧剂的耐久性，发展了高分子量抗氧剂和反应型抗氧剂，简要介绍于下。

1）高分子量抗氧剂　增大分子量是提高抗氧剂耐久性的重要途径。所谓高分子量抗氧剂只是相对于普通分子量较低的抗氧剂而言，两者之间并无明确界限。从已经商品化的高分子量抗氧剂可知，根据化学结构可大致分为两类，一类是结构复杂，但分子量不是太高（只比普通抗氧剂高 2～3 倍）的化合物，亦可称做大分子抗氧剂，这类抗氧剂中除具有抗氧基团外，还带有庞大的辅助部分以增大分子量，但辅助部分不可过大，否则活性基团数目就会相对减少，而且有时还会影响与聚合物的相容性。一般认为，抗氧剂的相对分子质量在 500～1 000 之间为宜。

另一类高分子量抗氧剂是结构比较简单、分子量较高的化合物。由带抗氧基团的单体聚合而成，亦称低聚物型抗氧剂。这类抗氧剂目前尚处于研究阶段，商品化品种很少。

2）反应型抗氧剂　反应抗氧剂也可称复合型抗氧剂，它们带有反应性基团，能与聚合物反应，以化学键与之相连，这样就可大大提高其耐迁移、耐挥发和耐抽出性，长期保持防护效能，又有永久性抗氧剂之称。

将抗氧剂键合到聚合物分子上有三类方法，一是加工键合，即在热成形过程中使抗氧剂与聚合物反应；二是共聚键合，在合成过程中将抗氧剂作为本体与聚合物单体共聚；三是接枝键合，先将聚合物分子改性，使其带有反应型官能团（已带有活性基团的聚合物可直接使用），然后与抗氧剂分子接枝相连。

7　光稳定剂

光稳定剂（或抗紫外线助剂）是能有效抑制紫外线的破坏、减轻聚合物受光劣化程度、延长聚合物寿命的助剂。

现在所使用的光稳定剂都是具有上述一种或多种功能的物质。此外还有一种辅助光稳定剂，它能使光稳定化过程中消耗的光稳定剂再生，提高光稳定剂效率。

7.1　分类及特点

（1）按照化学结构分类

根据光稳定剂的化学结构可将其分为如下几类：

1）水杨酸酯类；
2）二苯甲酮类；
3）苯并三唑类；
4）三嗪类；
5）取代丙烯腈类；
6）草酰胺类；
7）有机镍配合物类；
8）受阻胺类；
9）其他。

（2）按照作用机理分类

根据光稳定剂的作用机理可将其分为如下几类：

1）光屏蔽剂；
2）紫外线吸收剂；
3）猝灭剂；
4）自由基捕捉剂。

上述四种稳定剂对聚合物的稳定化作用方式差异很大。在设计配方时，具体选用哪类稳定剂、选择一种或多种稳定剂并用应视制品的要求和使用环境而定。事实上，光稳定机理非常复杂，同一种化合物往往可以多种方式发挥光稳定效用，而且许多问题至今尚不清楚。

除上述两种分类方法外，按照光稳定剂能否与聚合物反应，可将其分为反应型光稳定剂和非反应型光稳定剂。反应型光稳定剂又可称“永久性”光稳定剂，一般都含有双键，可作为单体参加共聚，或与聚合物接枝，成为聚合物结构的一部分，这样就可以克服一般非反应型光稳定剂易迁移、挥发和抽出的缺点，显示永久性的光稳定效果。

7.2　应用及举例

7.2.1　光稳定剂的性能

1）能强烈吸收 290～380 nm 波长范围内的紫外线或能有效地猝灭激发态高分子的能量，或具有足够能力捕获光氧化过程产生的自由基；

2）与聚合物有良好的相容性，在加工和使用过程中不喷霜、不渗出；

3）热稳定性好，即在加工和使用时不因受热而变化，热挥发损失小；

4）具有良好的耐候性和化学稳定性；

5）不污染制品，无色或浅色，无嗅；

6）无毒或低毒；

7）耐各种溶剂抽出性良好，耐水解性好；

8）价格低廉。

7.2.2　实例

1）室外用聚丙烯编织袋　配方见表 2.7-93。

表 2.7-93　室外用聚丙烯编织袋配方

组　成	用量/份	组　成	用量/份
PP（MFI = 3）	100	UV-327	0.05
钛白	1	抗氧剂 1010	0.05
钛白粉（金红石型）	2	辅助抗氧剂 DLTP	0.1

配方中，将光稳定剂与抗氧剂并用，协同效果显著。

2）PVC 硬质赤泥板材　配方见表 2.7-94。

表 2.7-94 PVC 硬质赤泥板材配方

组 成	用量/份	组 成	用量/份
PVC（聚合度 1000）	100	BaSt	1
赤泥（联合法，325 目）	80	PbSt	1
三盐基性硫酸铅	3	石蜡	0.5
二盐基性亚磷酸铅	2	HSt	0.5
		ACR	2

此配方中，赤泥可作为部分光稳定剂、热稳定剂和颜料使用。用上述配方制备的 PVC 板材在 140℃、710 h 的光热老化环境下，通过热寿命方程估算，可使用 50 年以上。

3）LDPE 蔬菜大棚用防老化薄膜　配方见表 2.7-95。

表 2.7-95 LDPE 蔬菜大棚用防老化薄膜配方

组 成	用量/份	组 成	用量/份
LDPE	100	抗氧剂 2246	0.2
UV-327	0.125	辅助抗氧剂 DLTP	2
UV-9	0.125	工业硫黄	0.1
抗氧剂 CA	0.1		

4）可发性聚苯乙烯珠粒　配方见表 2.7-96。

表 2.7-96 可发性聚苯乙烯珠粒配方

组 成	用量/份	组 成	用量/份
PS	100	肥皂粉（分散剂）	5
UV-531（或 UV-9）	0.2	DCP	0.8
四溴乙烷	1.5	抗氧剂 246	0.3
丁烷	10	通入氮气	0.04
水（分散介质）	160		

7.3 使用建议

7.3.1 光稳定剂的毒性

大多数光稳定剂有一定毒性，但由于制品中添加量少，故有些光稳定剂可用于食品包装。表 2.7-97 为部分光稳定剂的毒性。

7.3.2 光稳定剂的选择

表 2.7-98 为常见塑料的最敏感波长。

表 2.7-97 光稳定剂的毒性

光稳定剂	试验动物①	LD_{50} /mg.kg^{-1}
水杨酸对叔丁基苯酯（TBS）	小鼠	795～863
2，2′-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮（UV-24）	大鼠	10 000
α-氰基-β，β′-二苯基丙烯酸乙酯（N-35）	大鼠	＞16 000
α-氰基-β，β′-二苯基丙烯酸-2-乙基己酯（N-539）	大鼠	＞16 000
2-（2′-羟基-3′-叔丁基-5′-甲苯基）-5-氯苯并三唑（UV-326）	小鼠 大鼠	＞5 000 ＞5 000
2-（2′-羟基-3′，5′-二叔丁基苯基）苯并三唑（UV-320）	小鼠 大鼠	＞5 000 ＞5 000
2-（2′-羟基-5′-甲基苯基）苯并三唑（UV-P）	小鼠	＞5 000
2-羟基-5-氯二苯甲酮（HCB）	小鼠	10 000
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮（UV-9）	小鼠 大鼠	＞16 000 ＞12 000
2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮（UV-531）	小鼠	＞10 985
2，2′，4，4′-四羟基二苯甲酮	小鼠	1 200
双（2，2，6，6-四甲基哌啶）癸二酸酯（-770）	小鼠 大鼠	＞5 000 3 700
苯甲酸（2，2，6，6-四甲基哌啶酯）（LS-744）	小鼠 大鼠	1 740 1 850

① 所有试验方法为经口。

表 2.7-98 常见塑料的最敏感波长

聚合物	活化光谱最大值 /nm
尼龙	280～315
聚甲基丙烯酸甲酯	290～315
苯乙烯-丙烯酯	290～330
聚碳酸酯	280～310
聚苯乙烯	310～325
聚乙烯	300～340
聚丙烯	290～370
聚酯（芳族）	325
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）	300～385
聚氯乙烯均聚物	320
聚氯乙烯共聚物	330，370
聚丙烯酸酯	350
聚酰胺（芳族）	360～415
聚氨基甲酸乙酯（芳族）	350～415

表 2.7-99 为常见塑料最适合的光稳定剂。

表 2.7-99 常见塑料最适合的光稳定剂

聚合物	光稳定剂
聚乙烯	UV-531、UV-327、三嗪-5、BAD、光稳定基 2002、受阻胺类光稳定剂
聚丙烯	UV-531、UV-327、三嗪-5、BPMA、光稳定基 2002、受阻胺类光稳定剂、超细氧化锌＋BZ 或 EZ
聚苯乙烯	UV-9、UV-531
聚氯乙烯	UV-9、UV-531、BAD、双酚 A、三嗪-5、UV-24、HPT
聚酰胺	胺类防老剂、UV-327、UV-531、UV-P、UV-207、金属盐（Cu^{2+}、Mn^{2+}、Cr^{3+}）、防老剂 H＋碘化钾
ABS 树脂	三嗪-5、UV-531、UV-327、UV-P、TBS
聚甲醛	防老剂-DNP、防老剂 H、UV-531、UV-327、二氧化钛

7.3.3 光稳定剂的试验

1）加速老化试验（加速老化）　将聚合物试样放在中心装有光源（通常是碳弧、氙弧和组合荧光灯）的空气循环试验箱中，选择适当程序，在样品上喷淋水和交替进行光

照，记录老化情况数据，参照相应标准（ISO4892—1981、ASTM G26—88等）进行换算即可。

2）室外实际测试　室外老化试验按照国际标准ISO4607—1978、ISO4582）—1980或美国标准ASTM1435—85进行。将聚合物试样放在一个朝南的固定支架上，试样最好用玻璃罩上。应注意的是光氧化降解随季节而变。

7.4 光稳定剂分述

7.4.1 水杨酸酯类

1）水杨酸苯酯　由水杨酸和苯酚在磷酰氯存在下酯化而得。相对分子质量214，芳香味，溶于水，不溶于有机溶剂，储存稳定性好，吸水性小，温度高于300℃，易使制品变黄，与其他稳定剂有协同效应。

2）水杨酸对-叔辛基苯酯（OPS）　由水杨酸与对辛基苯酚酯化而得。相对分子质量326，可溶于丙酮、苯、已烷、己醇，在水中溶解度很小；与酚类抗氧剂和硫代二丙酸二月酸酯并用有协同效应。

3）双水杨酸双酚A酯（BAD）由水杨酸与氯化亚砜反应形成水杨酰氯，再与双酚A反应而得。相对分子质量468，可溶于大多有机溶剂，不溶于水；可提高制品的耐候性，稳定效果不如UV-531或UV-327。

7.4.2 二苯甲酮类

1）2，4-二羟基二苯甲酮（UV-O）由间苯二酚和苯甲酰氯反应而成。相对分子质量214，溶于乙醇、甲醇、乙醚、丁酮、醋酸乙酯等，水中溶解有限；可燃，燃烧温度222℃，自燃温度541℃。

2）2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮（UV-9）由间苯二酚二甲醚与苯甲酰氯的产物经水解而成。相对分子质量228，溶于苯、苯乙烯、二甲苯、四氯化碳、氯仿、乙二醇等，基本不溶于水；可燃，燃烧温度240℃，自燃温度480℃；热稳定性好，几乎不吸收可见光，可用于浅色透明制品。

3）2′2-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮（UV-24）由间苯二酚与水杨酰氯结合、然后再用硫酸二甲酯甲基化而得。无毒，相对分子质量224，相对密度1.382（25℃）；溶于有机溶剂，不溶于水；与树脂的相容性好，但易使制品轻微着色。

4）2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮（UV-531）由2，4-二羟基二苯甲酮与溴辛烷缩合而成。相对分子质量326，相对密度1.16，溶于丙酮、苯、乙醇、异丙醇，不溶于水；与少量4，4′硫代双（6′叔丁基对甲酚）并用有良好的协同效应；还可用作各种涂料的光稳定剂。

5）2，2′-二羟基-4-辛氧基二苯甲酮（UV-314）

由间苯二酚与水杨酰氯反应，再与溴辛烷缩合而得。相对分子质量342，相对密度1.16（25℃），效能与UV-531相似，但本品可吸收部分可见光，故有使制品微带黄色之弊。

6）2-羟基-4-（2′-羟基-3′-甲基烯丙酰氧基丙基）二苯甲酮　由2，4-二羟基二苯甲酮和甲基丙烯酸缩水甘油酯在氢氧化钠（或硝酸铵）存在下反应而得。相对分子质量356，相对密度1.23（25℃）。折射率1.596；溶于甲醇、丙酮、苯乙烯、丙烯酸酯等有机溶剂和单体，微溶于水；反应型紫外线吸收剂，能够强烈吸收波长为280～350 nm光，因其含有活性的双键，故可与单体，如乙烯、丙烯、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸酯、氯乙烯、偏氯乙烯、醋酸乙烯等单体共聚，也可与聚合物发生接枝共聚。因含有羟基，故可在聚酯树脂、醇酸树脂及聚氨酯等缩聚树脂的制造过程中以被化学结合到聚合物上，形成“永久性”的紫外线吸收基团，既显示优良的光稳定效果，又不迁移，耐抽出。

7.4.3 苯并三唑类

1）2-（2′-羟基-3′，5′-二叔丁基苯基）苯并三唑（UV-320）

由邻硝基苯胺的重氮化产物与2，4-二叔丁基苯酚化合后，再经还原而得。相对分子质量323，溶于苯、环已烷、苯乙烯、甲苯等溶剂，不溶于水；耐热和耐光性优良，耐碱性好，对重金属呈惰性，特别是在含有铅类和锡类热稳定剂的硬质聚氯乙烯树脂中。

2）2-（2′-羟基-5-甲基苯基）苯并三唑（UV-P）

由邻硝基苯胺的重氮化产物与对甲酚化合，再经还原而得。相对分子质量225，相对密度1.516；溶于丙酮、苯、甲苯等有机溶剂，不溶于水；几乎不吸收可见光，初期着色性小，特别适用于无色透明和浅色制品；与聚烯烃的相容性较差，可与重金属离子形成带色络合物，高温挥发损失也较大。

3）2-（2′-羟基-3-叔丁基-5甲基苯基）-5-氯代苯并三唑（UV-326）

由2-硝基-5-氯苯胺的重氮化产物与2-叔丁基对甲酚化合后，再经还原而得。相对分子质量315；溶于苯乙烯、苯、甲苯等溶剂和单体，不溶于水；为紫外线吸收剂，稳定效果卓越，对金属离子不敏感，在碱性条件下不会变黄，热挥发亦小。与多种树脂有良好的相容性，并兼有抗氧效能，与抗氧剂并用有协同效应，可提高制品的热氧稳定性。但由于本品吸收光的波长较长，对制品有轻微的初期着色。

4）2-（3′，5′-二叔丁基-2′-羟基苯基）-5-氯苯并三唑（UV-327）

对氯邻硝基苯胺的重氮化产物与2，4-二叔丁基苯酚化合后，再经还原而得。相对分子质量358，相对密度1.20；溶于苯、甲苯、苯乙烯等；紫外线吸收剂，其特性和用途与UV-325相似，化学稳定性好，挥发性极小。与聚烯烃的相容性好；本品具有优良的耐热升华性，耐洗涤性，耐气体褪色性和机械性能保持性。与抗氧剂并用有显著的协同效应，可改善制品的热氧稳定性。

5）2-（2′-羟基-3′，5′-二异戊基苯基）苯并三唑（UV-328）

由邻硝基苯胺的重氮化产物与2，4-二戊基苯酚化合后，再经还原而得。相对分子质量351，相对密度0.91；溶于苯、甲苯、环已烷和醋酸乙酯等溶剂，不溶于水；紫外线吸收剂，光稳定效能与UV-326和UV-327相似；与树脂的相容性好，热挥发低，耐洗涤性高，在各种涂料中也具有优良的光稳定效果。

7.4.4 苯甲酸酯类

1）苯甲酸间苯二酚酯（RMB）　由间苯二酚和苯甲酰氯反应而得。相对分子质量214，溶于丙酮和乙醇，微溶于苯、水、正庚烷等；紫外线稳定剂，紫外线吸收性小，但在稳定过程中受光作用能发生分子重排，生成2，4-二羟基二苯甲酮，从而发挥光稳定作用，因此，其效能与二苯甲酮类光稳定剂类似。

2）3，5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸（2，4-二叔丁基苯）酯（UV-120）　相对分子质量438.6，溶于氯仿等；本品挥发性小，热稳定性高，耐洗涤液抽出性好，对制品的着色性小。与苯并三唑类紫外线吸收剂和有机镍类光稳定剂并用有优良的协同效应，可进一步提高光稳定效果。

7.4.5 有机镍络合物类

1）3′5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯镍（UV2002）相对分子质量713，常与酚类抗氧剂并用。本品耐抽出性高，着色性小（即使与含硫助剂并用，高温加工时亦无变色之虞），而且有一定的阻燃效果。本品与其他紫外线吸收剂、亚磷酸酸类和硫代酯等辅助抗氧剂并用均显示良好的协同效应。

2）2，2′-硫代双（4-叔辛基酚氧基）镍正丁胺络合物（UV-1084）　由4-叔辛基苯酚和二氯化硫反应生成硫代双

(4-叔辛基苯酚)，再与正丁胺和醋酸镍反应而得。相对分子质量 571，相对密度 1.3；溶于正庚烷、四氢呋喃、甲苯，微溶于乙醇和甲乙酮等；高效光稳定剂，不仅具有光稳定作用，而且还有抗氧剂功能；对高温下使用或长期经受日晒的制品尤为适宜。

3）2，2-硫代双（对叔辛基苯酚）镍（AM-101）

由 4-叔辛基苯酚与二氯化硫反应生成硫代双（4－叔辛基苯酚），再与醋酸镍反应而得。相对分子质量 501，相对密度 1.06；猝灭型光稳定剂，对薄膜和纤维制品的光稳定作用尤佳，而且能改善加工性能；与紫外线吸收剂并用有良好的协同效应，可进一步提高光稳定效能；缺点是颜色较深，使制品着色，同时在高温下可与硫代酯类辅助抗氧剂作用，使制品发灰黑色；有毒慎用。

7.4.6　其他类

1）α-氰基-β，β-二苯基丙烯酸乙酯（N-35）由二苯基亚甲胺与氰醋酸乙酯反应而得。相对分子质量 277，相对密度 1.16（25℃）；溶于甲苯、醋酸乙酯和其他极性溶剂，不溶于水；为优良的塑料用光稳定剂，由于结构中不含酚型羟基，化学稳定性比二苯甲酮类和水杨酸酯类高，耐碱性好。

2）α-氰基-β，β-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯（N-539）

由二苯基亚甲胺与氰醋酸 2-乙基己酯反应而得。相对分子质量 331，相对密度 1.047 8（25℃），凝固点－10℃，沸点 200℃；溶于甲醇、乙醇、甲苯、己烷、甲乙酮、醋酸乙酯、邻苯二甲酸二辛酯，不溶于水；可作为各种塑料的光稳定剂，效能与 N-35 相似，特别适用于硬质和软质聚氯乙烯，与树脂的相容性好，不着色，可赋予制品优良的光热稳定性。

3）二酸双（2，2，6，6-四甲基-4-哌啶）酯（UV-770，或 GW-480）相对分子质量 480，含氮量 5.83%；为受阻胺型光稳定剂。

4）（1，2，2，6，6-五甲基哌啶基）亚磷酸酯（GW-540）由五甲基哌啶醇和三氯化磷反应而得。相对分子质量 541，溶于乙醇、氯仿、丙酮、苯等溶剂，难溶于水；受阻胺类光稳定剂，本身没有吸收紫外线的能力，但可捕捉聚合物降解所产生的活性自由基、分解氢过氧化物和传递激发态分子的能量等。光稳定效率为一般紫外线吸收剂的 2～4 倍；与树脂的相容性好，加工性能尤佳，除具有光稳定作用外，还兼具良好的抗热氧老化性能；但耐热水性能较差，不宜在热水介质中长期使用；最好在 270℃以下的温度加工和使用，超过此温时失重较为严重。

5）2，4，6-三（2-羟基-4-丁氧基苯基）-1，3，5-三嗪（三嗪-5）由三聚氯氰和间苯二酚的反应产物经溴丁烷进行丁氧基化而得。相对分子质量 573，溶于六甲基磷酰三胺，加热时溶于二甲基甲酰胺，微溶于正丁醇，不溶于水；紫外线吸收剂，光稳定效能优于 UV-9 和 UV-531，但有着色性，可使制品带淡黄色，而且与树脂的相容性较差。

6）六甲基磷酰三胺（HPT 或六磷胺）由二甲胺和三氯氧磷反应而得。微具腥涩味，相对分子质量 179，相对密度 1.025（20℃），凝固点 3～7℃，折射率 1.458；溶于极性和非极性溶剂，与邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯、亚磷酸三苯酯等常用增塑剂可以任意比例互溶；作为聚氯乙烯光稳定剂，可赋予制品优良的户外防老化性能，不仅可以显著提高其耐候性和耐寒性，而且可以降低加工温度约 10℃；但有毒，慎用。

7）氧化锌（ZnO）优良的光屏蔽剂，适用于聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂、聚酯、环氧树脂和纤维素树脂等多种塑料。一般用量为 5～10 份，与硫代二丙酸二月桂酯、亚磷酸三（壬基苯酯）等抗氧剂并用，有良好的协同效应，用量可减少到 2 份。氧化锌能够完全吸收波长小于 400 nm 的紫外线，而且对可见光的反射程度可达 90%，粒度为 0.1 μm 左右的活性氧化锌防护效果最佳；聚丙烯中加入 3%～10% 的氧化锌，抗紫外线能力比添加 0.3% 有机紫外线吸收剂高；此外，本品价格低廉，效能持久且无毒。

8）炭黑　炭黑是一种高效的光屏蔽剂，几乎能全部地吸收可见光，强烈地吸收和反射紫外线，塑料中添加少量炭黑，其耐候性可提高数十倍，以聚乙烯和聚氯乙烯为例，可做如下比较（表 2.7-100）。

表 2.7-100　炭黑对聚乙烯和聚氯乙烯耐候性的影响

塑　料	表面明显破坏所需时间/年
聚乙烯（不加炭黑）	1～1.5
聚乙烯（加 1 份槽法炭黑）	＞25
增塑聚氯乙烯（不加炭黑）	1～2
增塑聚氯乙烯（加 10 份炭黑）	＞15

炭黑的光屏蔽效果与其粒度、分散性和用量等因素有关。一般炭黑的粒度以 15～25 nm、用量 2%～5% 最佳，用量超过 5% 时，对塑料的物理性能有不良影响。作为光稳定剂使用的炭黑品种以槽法炭黑为主，特别是易混槽黑的效果尤佳，细粒子炉法炭黑也可使用。但炭黑着色性强，只适用于黑色制品。

炭黑作光稳定剂不宜与胺类抗氧剂并用，两者有对抗效应，与含硫类抗氧剂并用时有协同效应，抗氧效果显著提高。

9）二氧化钛　二氧化钛能反射或折射大部分可见光，并能完全吸收波长小于 410 nm 的紫外线，因此可作为光屏蔽剂使用，其中金红石型二氧化钛的防护效能较锐钛型大，而且金红石型对光和臭氧的稳定性比锐钛型的效能更为持久。

表 2.7-101 列出了常用光稳定剂的结构、性能及适用树脂。

表 2.7-101　常用光稳定剂结构、性能及适用树脂

化学名称（简称）	结　构　式	外观	熔点/℃	最大吸收波长/nm	用量/%	适合树脂
水杨酸酯类 水杨酸苯酯	HO O ‖ —C—O—	白色结晶粉末	41.8	290～330	0.5～1.0	PET、CR、PE、PVC、PVDC 等
水杨酸对－叔丁基苯酯（TBS）	HO O ‖ —C—O— +	无色结晶粉末	65～66	290～330	0.2～1.0	PET、CR、PE、PVC、PVDC、PS、PP 等

续表 2.7-101

化学名称（简称）	结构式	外观	熔点 /℃	最大吸收波长 /nm	用量 /%	适合树脂
水杨酸对-叔辛基苯酯（OPS）	HO, O, C—O, C_8H_{17}—i	白色结晶粉末	72～74	290～330	0.5～1.0	PE、PP等
双水杨酸双酚A酯（BAD）	HO, C—O, CH_3, C, CH_3, O—C, OH	白色粉末	158～161	＜350	0.25～4.0	PET、PE、PVC、ABS、PP等
二苯甲酮类 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮（UV-9）	O, C, OH, OCH_3	白色或浅黄色粉末	62～66	280～340	0.1～1.0	PET、PE、PVC、PS、ABS等
2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮（UV-531）	O, C, OH, OC_8H_{17}	浅黄色针状结晶	48～49 沸点 160～170	325	0.1～1.0	PET、PE、PP、PVC、CR等
2，2′-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮（UV-24）	HO, O, C, OH, OCH_3	黄色粉末	68	330～370	0.25～3.0	PVC（软、半硬质）、PVDC等
2，4-二羟基二苯甲酮（UV-0）	O, C, OH, —OH	浅黄色粉末	＞140	280～340	0.1～1.0	PET、CREP、PS
2-羟基-4-庚氧基二苯甲酮（UV-247）	O, C, OH, O—C_7H_{15}	浅黄色粉末	62～65	330～370	0.25～3.0	PVC、PE、PP、ABS等
2-羟基-4-正十二烷氧基二苯甲酮（DOBP）	O, C, OH, O—$C_{12}H_{25}$	黄色粉末	46	330～370	0.25～2.0	PE、PP、PS、PVC不饱和聚酯、纤维素塑料等
2-羟基-4-（2-乙基己氧基）二苯甲酮	O, C, OH, O—$CH_2CH(CH_2)_3CH_3$, C_2H_5	浅黄色或黄色液体	沸点 230～235	330～370	0.15～1.0	PVC、PE、PP、PS、ABS等
2-羟基-4-硬脂氧基二苯甲酮（UV-104）	O, C, OH, O—$(CH_2)_{17}CH_3$	浅黄色针状结晶	47～50	270～330	0.1～1.0	PE、PP等
2，2′-二羟基-4-正辛氧基二苯甲酮（UV-314）	HO, O, C, OH, O—C_8H_{17}	浅黄色粉末	90.5～92	300～380	0.1～1.0	PE、PP等
2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸基二苯甲酮（UV284）	O, C, OH, O CH_3, SO_3H	浅黄色流动粉末，水溶性	111～118	300～330	0.1～3.0	涂料等水溶性稳定剂

续表 2.7-101

化学名称（简称）	结 构 式	外观	熔点 /℃	最大吸收波长 /nm	用量 /%	适合树脂
2-羟基-4-甲氧基-2′-羧基二苯甲酮（UV-207）	COOH, O, OH, C, OCH_3	白色粉末	166～168	300～330	0.25～3.0	涂料等水溶性稳定剂
2-羟基-4-甲氧基-4′-甲基二苯甲酮（UV-2111）	CH_3, O, OH, C, OCH_3	浅黄色结晶粉末	100～101			
2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮（UV-26）	O, OH, C, OCH_2	白色粉末	118～120			
2-羟基-4-（2′-羟基-3′-甲基烯丙酰氧基丙氧基）二苯甲酮（BPMA）	O, OH, C, $OCH_2CH\ CH_2—O—\overset{O}{C}CH=CH_2$	黄色黏性液体	－13	280～350	0.1～3.0	PET、EVA、PE、PVC、PVDC、PAN、PMMA、PP等
苯并三唑类 2（2′-羟基-5-甲基苯基）－苯并三唑（UV-P）	N, N, N, OH, CH_3	浅黄色粉末	129	270～340	0.1～1.5	ABS、EP、PS、PVC、PET、CR、PVDC等
2（3′，5′-二叔丁基-2′-羟基苯基）-5-氯苯并三唑（UV-327）	Cl, N, N, N, OH, +, +	浅黄色粉末	157	353	0.1～3.0	ABS、EP、PS、PVC、PET、CR、PVDC、PP、PE、PU、UP等
2（2′-羟基-3′-叔丁基-5′-甲基苯基）-5-氯苯并三唑（UV-326）	Cl, N, N, N, OH, +, CH_3	浅黄色粉末	140	270～380	0.1～1.5	ABS、EP、PS、PVC、PET、CR、PVDC、PP、PE、PU、UP等
2（2′-羟基-3′，5′-二异戊基苯基）苯并三唑（UV-328）	N, N, N, OH, C_5H_{11}-i, C_5H_{11}-i	浅黄色结晶粉末	79～87	345	0.1～3.0	ABS、EP、PS、PVC、PET、CR、PVDC、PP、PE、PU、UP等
2（3′，5′-二叔丁基-2′-羟基苯基）苯并三唑（UV-320）	N, N, N, OH, +, +	浅黄色结晶粉末	152～156	270～380	0.1～3.0	ABS、EP、PS、PVC、PET、CR、PVDC、PP、PE、PU、UP等
苯甲酸酯类 2，2′-硫代双（对叔辛基苯酚）镍（AM-101）	t-C_8H_{17}, S, Ni, t-C_8H_{17}; $(t\text{-}C_8H_{17}=CH_3—\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}—CH_2—\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}—)$	绿色粉末		290	0.1～0.5	PE、PP等

续表 2.7-101

化学名称（简称）	结 构 式	外观	熔点/℃	最大吸收波长/nm	用量/%	适合树脂
苯甲酸间苯二酚酯（KMB）	C_6H_5—C(=O)—O—C_6H_4—OH	白色结晶粉末	133	300～400	0.2～2.0	硬质 PVC、CR 等
有机镍配合物类 *N*-环己基氨基-2，2′-硫代双(对叔丁基酚络)镍	S, O—Ni—O, NH_2	绿色粉末		270～330	1.0	PE、PP、PC 等
3′5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸（2，4-二叔丁基）酯（UV-120）	HO—C_6H_2—C(=O)—O—C_6H_3	浅黄色结晶粉末	192～197	265	0.1～1.5	PP、PE 等
2，2′-硫代双(4-叔辛基酚)镍正丁胺配合物（UV-1084）	CH_3—C(CH_3)$_2$—CH_2—C(CH_3)$_2$—, O, S→Ni←N$H_2(CH_2)_3CH_3$, O	浅绿色粉末	258～261	270～330	0.25～1.0	PE、PP、E/VAC 等
2，2′-硫代双(对叔辛基苯酚)三乙醇胺镍配合物（UV-2408）	CH_3—C(CH_3)$_2$—CH_2—C(CH_3)$_2$—, O, S→Ni←$N(CH_2CH_2OH)_3$, O	浅绿色液体			0.1～1.0	PE、PP 等
3，5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸单乙酯镍（UV-2002）	[HO—C_6H_2—CH_2P(=O)(OC_2H_5)—O]$_2$Ni	浅黄色粉末	180～200	270～330	0.1～1.0	PE、PP、PS、PVC、PET、PA 等
其他类						
取代丙烯腈类 α-氰基-β，β-二苯基丙烯酸乙酯（N-35）	$(C_6H_5)_2$C=C(CN)—C(=O)—OC_2H_5	白色结晶粉末	98～99	270～350	0.1～3.0	EP、CR、PVDC、PVC、PET 等
α-氰基-β，β-二苯基丙烯酸2-乙基己酯（N-539）	$(C_6H_5)_2$C=C(CN)—C(=O)—OCH_2—CH(C_2H_5)—$(CH_2)_3$—CH_3	浅黄色液体	－10，沸点200	270～350	0.1～3.0	EP、CR、PVDC、PVC、PET、ABS 等

续表 2.7-101

化学名称（简称）	结构式	外观	熔点 /℃	最大吸收波长 /nm	用量 /%	适合树脂
三嗪类 2，4，6-三（2-羟基-4-正丁氧基苯基）-1，3，5-均三嗪（三嗪-5）	[结构式]	黄色粉末	156～165	300～380	0.1～1.0	PVC、PE、聚甲醛、氯化聚醚等
受阻胺类 苯甲酸（2，2，6，6-四甲基哌啶）酯（UV-744）	[结构式]	无色或浅黄色结晶粉末	95～98		0.1～1.0	PE、PP、PA、PS、PU、聚酯等
苯乙烯甲基丙烯酸（2，2，6，6-四甲基哌啶）酯（PDS）	[结构式]	白色粉末	110～130		0.1～1.0	PE、PP、ABS、等
癸二酸双（2，2，6，6-四甲基哌啶）酯（UV-770，GW-480）	[结构式]	白色结晶粉末	81～86		0.1～1.0	PE、PP、ABS、PS、环氧、聚酯等
三（1，2，2，6，6-五甲基哌啶）亚磷酸酯（GW-540）	[结构式]	白色结晶粉末	116～120			PE、PP 等
三（2，2，6，6-四甲基哌啶氮氧自由基）亚磷酸酯（GW-544）	[结构式]	橙红色结晶	>120		0.1～1.0	PE、PP、PVC、等
亚苄基丙二酸二甲酯（UV-3100）	$CH_3O-C_6H_4-CH=C(COOCH_3)_2$	浅黄色液体				
2-叔丁基-2-乙氧基-2′-乙基草酰苯胺（EPU）	[结构式]	浅灰色粉末	124			PE、PP、PC、PU 等

续表 2.7-101

化学名称（简称）	结构式	外观	熔点/℃	最大吸收波长/nm	用量/%	适合树脂
2-乙基-2′-乙氧基草酰苯胺（VSU）	C_2H_5O —NH—C(=O)—C(=O)—NH— C_2H_5	白色结晶粉末	27			PVC、PS、PA、PC、聚甲醛、不饱和聚酯、纤维素聚酯等
六甲基磷酰三胺（HPT）	$(CH_3)_2N—P(=O)(N(CH_3)_2)—N(CH_3)_2$	无色液体	沸点 230～232		1.0～5.0	PVC、PE、PP、PPO、PS等

8 PVC热稳定剂

聚氯乙烯是一种极性聚合物，T_g 为67℃，塑化温度为130～150℃，由于分子对热极不稳定，在空气中加热至100℃时，就开始轻微降解，150℃时降解加剧，并放出能催化降解反应的氯化氢，使加工无法进行。为解决PVC加工温度高于降解温度的问题，需加入热稳定剂。

8.1 分类及特点

8.1.1 热稳定剂的分类

(1) 主稳定剂

主稳定剂包括铅盐类、金属皂类、有机锡化合物等。

1) 铅类热稳定剂　主要包括碱硫酸铅和碱硬脂酸铅，其次是碱亚磷酸铅、碱邻苯二甲酸铅、硬脂酸铅、碱亚硫酸铅、碱马来酸铅、水杨酸铅、硅酸铅/硅酸共沉淀物、碱硅酸铅、碱性碳酸铅等。

2) 金属皂　是高级脂肪酸金属盐的总称，其品种极多。金属基一般是钙（Ca）、钡（Ba）、镉（Cd）、锌（Zn）、镁（Mg）等，脂肪酸基有硬脂酸、C_8～C_{18}饱和脂肪酸、油酸等不饱和脂肪酸、蓖麻油酸等置换脂肪酸，此外还有非脂肪酸的烷基酚等。

按金属皂的功能可分成Cd、Zn类和Ba、Ca、Mg类。Cd、Zn皂的主要功能是捕捉HCl和置换烯丙基氯，但在置换烯丙基氯的同时还生成金属氯化物（路易斯酸），对聚氯乙烯脱HCl有催化作用，加速劣化，特别是$ZnCl_2$会产生所谓的"锌烧"。

Ba、Ca及Mg皂能捕捉HCl，但不能置换烯丙基氯，因此单独使用时不能抑制共轭双键生成及着色。但所生成的氯化物不会促进HCl的脱除。

3) 有机锡化合物类稳定剂　有机锡类热稳定剂有两大类：含硫有机锡、有机锡羧酸盐 。含硫有机锡稳定剂主要是硫醇有机锡和有机锡硫化物，是目前最有效和最通用的热稳定剂；硫醇单烷基锡和二烷基锡常常并用，以改进PVC的初期着色和长期稳定性，也可用于所有均聚物的稳定。

(2) 辅助稳定剂

辅助稳定剂包括环氧化合物、亚磷酸质、多元醇等。

(3) 复合稳定剂

复合稳定剂是根据上两类稳定剂的特性，将其进行适当配合，发挥协同作用的稳定体系。

8.1.2 热稳定剂的特点

(1) 铅类稳定剂

铅类热稳定剂的主要特点是：优良的热稳定性，电绝缘性好，有润滑性，价格低廉。主要用于PVC管材、板材等硬质不透明制品及电缆护套，其主要缺点是有毒性（加工毒性和使用毒性）和耐候性差。将铅类热稳定剂制成润湿性粉末、膏状物或粒状物可消除加工毒性；由于铅从塑料中被抽出而产生毒性，应避免将铅类热稳定剂用于水管制造。耐候性差的缺点尚无有效克服方法。各种铅类稳定剂的耐候性顺序为：亚磷酸盐的耐候性＞亚硫酸盐的配候性＞硫酸盐的耐候性。

(2) 金属皂类稳定剂

金属皂类的稳定效果不如铅盐类，少数有毒性和污染，其特点如下：

1) 较优良的润滑性，可作为润滑剂；

2) 热稳定性较好，活性顺序：Zn＞Cd＞Pb＞Ca＞Ba；

3) 除铅皂、钙皂外，几乎都具有透明性；

4) 不单独使用，并用可产生协同效应。

(3) 复合稳定剂

上述两大类金属皂的稳定性各不相同，将它们组合使用有协同效应，如将金属皂与许多有机稳定助剂并用也有协同效应。

复合热稳定剂优点是：与树脂相容性好，透明性好，色调保持性好，不易析出，无飞散，对环境无污染，容易计量，加工性能好，并有利于PVC糊黏度的降低，糊稳定性高。

复合热稳定性缺点是：含金属量低，用量增加，使硬质制品的热变形温度降低，润滑性较差，长期放置容易分层、结块（在管道中结块或凝胶化而堵塞输送管道）。

Cd/Ba类稳定剂具有优良的稳定性，但因有毒性，逐渐被其他稳定剂取代。低毒性的稳定剂组合以Ba/Zn和Ca/Zn为基础，但存在"锌烧"的缺点，故可在体系中加入亚磷酸酯、环氧化合物、多元醇（最好是加入硫代二丙酰乙醇胺、亚氨基三醋酸三烷基酰胺酯）等作为高锌配合物中的添加剂。β-二酮化合物则可以作为低锌配合的着色改良剂。

无毒配合物以Ca/Zn组合为基础，环氧化大豆油、4.4′-异亚丙基二苯基亚磷酸四烷基（C_{12}～C_{15}）酯、亚磷酸三壬基苯酯、硬脂酰苯甲酰甲烷、多元醇等作为有机稳定助剂。

(4) 有机锡类热稳定剂

含硫的锡稳定剂自润滑作用较差，需配合适当润滑剂；而要提高透明性，则需提高加工温度。硫酸锡若与镉或铅稳定剂合用，会产生硫污，生成镉或铅的硫化物。

有机锡稳定剂在硬质PVC中极少迁移，而且毒性低，

有些品种已被批准用于食品包装和饮用水管上。

与硫锡稳定剂相比，羧酸锡能赋予制品优良的光稳定性，合理设计可获得透明制品。通过加入抗氧剂（如受阻酚等），可提高无硫锡稳定剂的效率，用于露天使用的软、硬PVC制品中。

（5）辅助热稳定剂

辅助热稳定剂本身不具有热稳定作用，但能改进热稳定剂体系的效能，如磷酸酯（亚磷酸酯）、环氧化合物（环氧增塑剂）、多元醇和酚类抗氧剂。

1）有机亚磷酸酯是重要的辅助稳定剂，尤其是与钡-镉、钡-锌和钙-锌体系并用时效果更佳。它能螯合金属离子，防止金属氯化物的催化降解，从而提高制品的耐热性、着色性、透明性、压析结垢性及耐候性。此外，加入液体亚磷酸酯还可降低熔体黏度，使制品容易加工。

亚磷酸酯的种类很多，包括三芳基酯、二烷基酯、三（烷基化芳基）酯、烷基芳基混合酯、三硫代烷基酯和双亚磷酸酯以及聚合型亚磷酸酯等。PVC中主要使用烷基芳基亚磷酸酯。亚磷酸酯广泛添加于液体复合稳定剂中。主要用于农用薄膜、人造革等软质制品中，用量为0.3～1.0份。在硬质制品中主要用于瓦楞板，用量为0.3～0.5份。为得到良好的协同效果，常与环氧化合物并用。

亚磷酸酯的缺点是有水解性，与受阻酚并用可作聚碳酸酯的热稳定剂，且具有一定的抗水解性。

2）环氧化合物辅助稳定剂有环氧大豆油、油酸和妥尔油脂肪酸的环氧酯，偶尔使用环氧化的蓖麻子油、亚麻子油、葵花子油和环氧树脂。

环氧化合物一般归类为增塑剂。是无镉配方中不可缺少的并用剂。其稳定效率取决于稳定体系，且对热和光稳定性有不同的影响。钙/锌、钡/锌稳定剂和无金属的稳定剂，对热稳定性的影响最显著；钡/镉和铅稳定剂对热稳定性有一定影响；有机锡稳定剂则几乎对热稳定性无影响。至于光稳定性，则加入环氧化合物对钡/锌和钡/镉体系的影响最大。

环氧化植物油的缺点是配合量大时有渗出现象，有时还会滋生霉菌。环氧树脂则存在着初期着色、黏着加工设备、在成形品中生成聚合物斑点等不足。

3）多元醇通过螯合金属氯化物来抑制劣化。此外，还可在金属盐的催化作用下置换烯丙基氯。多元醇辅助稳定剂以季戊四醇和双季戊四醇为主，其他还有山梨糖醇、三羧甲基丙烷、聚醚多元醇等。它们与PVC的相容性差，易溶于水，影响透明性。用脂肪酸部分酯化可以改善相容性。可作为无毒稳定剂与锌/钙稳定剂并用，且有防止雾滴的作用。与金属稳定剂并用时主要用于填充的石棉瓦楞板和地板料中，能抑制由石棉引起的变色。聚醚多元醇可用于制造增强颜色稳定性的抑制焦烧的块料（半）软质聚氨酯泡沫塑料。

8.2 热稳定剂之间的协同作用

在热稳定剂的应用中，为了要取得好的稳定效果，往往是将几种稳定剂配合应用，以相互取长补短。而更重要的是，有的组合可以发挥协同作用，这种作用或效应也是一系列配方的理论依据及复合稳定剂配制的基础。

8.2.1 金属皂之间的协同作用

金属皂因其金属活性的不同，对PVC稳定能力也不同，这表现在抑制其变色能力方面。同时，在稳定过程中产生的各种金属氯化物，对PVC的催化脱HCl的作用也不相同，故可把金属皂分为三个类型。

1）镉、锌皂　具有较强的抑制PVC的变色能力，初期色相好，但后期因生成的$CdCl_2$、$ZnCl_2$具有较强的催化脱HCl降解作用，因而使其长期耐热性不好，表现在后期使PVC急剧变色，特别是锌皂，极易出现急剧黑化，即所谓“锌烧”现象（制品上出现黑斑甚至全部变黑）。

2）钡、钙皂　具有一定的稳定作用，抑制变色能力较差，故初期色相不好，但具有长期热稳定作用，变色较缓慢，无后期急剧变色现象。这是由于在稳定过程中生成$BaCl_2$或$CaCl_2$基本无催化脱HCl作用。

3）铅皂　性能居于以上两类之间。单独使用任何一种金属皂，都不能得到满意的稳定效果。但若将活性高的镉、锌皂与活性差的钡、钙皂并用，则产生协同效应可获得良好的稳定效果（初期色相及长期耐热性都好）。如硬脂酸钡/硬脂酸镉（BaSt/CdSt）并用体系，虽然CdSt有抑制PVC变色能力即易与PVC分子上的烯丙基氯原子发生酯化作用，但生成的$CdCl_2$起分解作用反应，使CdSt再生继续发生作用，而生成的$BaCl_2$则不具有催化降解作用。

由于金属皂间发生了上述的协同作用，所以在实际应用中将它们组成体系使用，除钡/镉、钙/锌热稳定体系外，还有钡/镉/锌、钡/铅、钡/锌等复合热稳定体系。

8.2.2 金属皂与环氧化合物之间的协同作用

当PVC配方中重金属皂与环氧化合物共用时，如果体系中存在碱土金属皂，这时环氧化合物能作为中间媒介把氯原子转移到碱土金属皂中去。这样，可以使高活性金属皂更易再生，延迟了具有促进降解脱HCl作用的重金属氯化合物的生成。因此，环氧化合物的存在可以使复合热稳定体系的耐热稳定性和耐候性显著提高。

8.2.3 金属皂与亚磷酸酯之间的协同作用

亚磷酸酯本身具有多重稳定PVC的作用，当与金属皂并用时，它可以与金属氯化物反应而抑制其脱HCl催化作用，从而提高体系的热稳定效能。

8.2.4 其他

1）单独使用多元醇并不能延长脱HCl的诱导期，即使加大用量，也不能改变PVC的降解速度。但是当多元醇与金属皂配合使用则显示卓越的效果，明显延长了脱HCl的诱导期，抑制树脂的着色。目前认为，多元醇是通过与重金属氯化物的络合而抑制它们对脱HCl的催化作用而起协同效应剂作用的。

2）在钙/锌热稳定体系中添加无毒或低毒的β-二酮镁化合物，可以明显提高钙体系的热稳定性，并改善初期色相。常用的是一些脂肪族及芳香族的β-二酮镁化合物，如苯甲酰丙酮、月桂酰苯甲酰甲烷、乙酰丙酮、双对氯苯甲酰甲烷等的金属镁化合物。β-二酮镁的作用机理是与PVC分子中的烯丙基氯原子发生置换反应，从而提高钙/锌热稳定体系的热稳定作用。

8.3 使用建议

8.3.1 热稳定剂的毒性

表2.7-102为常用热稳定剂的毒性。

表2.7-102 常用热稳定剂的毒性

热稳定剂	$LD_{50}/mg\cdot kg^{-1}$
碱式亚磷酸铅	>6 000（大鼠经口）
碱式硬脂酸铅	>6 000（大鼠经口）
硬脂酸镉	1 500（大鼠经口）
硬脂酸锶	1 500（大鼠经口）
二苯基吲哚	>6 000（大鼠经口）
β-氨基丁烯酸酯	>6 000（大鼠经口）
硬脂酸钙	>1 000（大鼠经口）

续表 2.7-102

热稳定剂	$LD_{50}/mg\cdot kg^{-1}$
硬脂酸锌	>6 000（大鼠经口）
二月桂酸二正丁基锡	13.6±1.4（小鼠腹腔注射）
	175（大鼠经口）
二月桂酸二正辛基锡	6 000（小鼠经口）
马来酸二正辛基锡	46 000（小鼠经口）
双马来酸异辛酯二丁基锡	13.6±1.3（大鼠腹腔注射）
S，S′-双（硫代甘醇酸异辛酯）二正辛基锡	1 935（大鼠经口）
S，S′-双（硫代甘醇酸异辛酯）二甲基锡（Advastab TM-181-FS）	1 102（大鼠经口） FDA，NSF，BGA 日本等认可
锑系稳定剂	1 600～2 800（大鼠经口）

8.3.2 热稳定剂性能试验

热稳定剂除了要求具有耐热性、耐候性和易加工性等基本性能外，还应考虑它的透明性、机械强度、电绝缘性、耐硫化性、毒性，以及热稳定剂与其他助剂的相互作用等性能。

（1）耐热性

耐热性可以用静态法和动态法进行试验

1）静态法　此法用以测试单纯化学反应的耐热性。

① 试管法　把树脂粉末和稳定剂等混合后，装入试管中，置于恒温油浴中加热，观察其变色情况。若为 PVC 则还要观察氯化氢的发生情况。

② 热烘法　把树脂粉末和稳定剂等物料在双辊机上混炼做成试片，然后将试片放在热老化箱中恒温加热，观察其变色情况并测试其力学性能。

③ 热压法　将上述热烘法做成的试片放在热压机上加热老化，观察其变色情况并测试其机械强度。

2）动态法　此法用以测试在实际加工过程中的耐热性，或化学反应中的耐热性。

① 塑化法　用塑化仪进行混炼，根据抗混炼扭矩值的变化，得知其老化程度并观察其变色情况。

② 辊试法　将树脂粉末和稳定剂等物料在双辊机上进行较长时间的混炼，定期取样，观察其变色情况、加工难易程度，并测试其机械强度等性能。

耐热性是热稳定剂的最基本性质。优良的热稳定剂应具有良好的静态耐热性和动态耐热性、优良的初期耐热性和长期耐热性、优良的高温加工稳定性和塑料产品中长时间使用的稳定性。要找到这样的热稳定剂并不容易。因此，常把具有不同特性的热稳定剂进行复配，满足各种需要。

（2）耐候性

在室外长期使用的塑料制品容易受日光的作用而引起老化，而且各种气候变化对制品的使用寿命都有很大影响。通常人们把这些自然因素综合起来所造成的老化现象，称为天候老化。

把各种不同类型的稳定剂进行复配时，由于其协同作用可以使耐候性大大改善。紫外线屏蔽剂和紫外线吸收剂能防止由于紫外线所引起的降解，如与其他热稳定剂并用能大大提高聚合物的耐候性。例如，对于软质透明制品，钡/镉/环氧化合物/亚磷酸酯的组合具有良好的耐候性，而月桂酸酯类有机锡/环氧化合物/亚磷酸酯则要差一些。对软质不透明制品，亚磷酸或亚硫酸的碱式铅盐具有良好的耐候性，若添加亚磷酸酯可使其耐候性提高。对于硬质透明制品，马来酸酯类有机锡的耐候性最好，若添加紫外线吸收剂可使耐候性进一步提高。对于硬质不透明制品，碱式铅盐具有良好的耐候性。

测定耐候性必须在相应的气候条件下，通过室外露置试验进行。测试可按 DIN 53886 或 ASTM-D1435-75 进行。如在自然条件下试验，实际上要花很长时间才能得到结果。因此开发了在专门设备中模拟室外天候老化条件的方法，以缩短露置时间。评价耐候结果，可能会因所用参数不同而异。可以用天候老化变色、剩余热稳定性或力学性能来衡量光氧化的程度。

（3）加工性

塑料在加工过程中，由于加工工艺不同而对配合物有着不同的要求。如在压延加工中，希望配合物易于塑化（凝胶化性），不粘辊（脱模性、润滑性），而且配合物中的组分在辊面上无析出黏附现象（压析性）；在挤出和注射加工中，希望配合物有润滑性、流动性和便于脱模；对于糊加工，则希望黏度稳定，易于脱泡等。从加工角度来说，以上这些加工性能是非常重要的。

试验稳定剂的加工性，最好用实际使用的加工设备测试。但由于经济原因，常采用简便的试验方法。如用小型试验辊进行混炼试验；用小型试验挤出机进行挤出试验；用“Brabender 塑化仪”进行混炼、挤出试验；用毛细管流变仪进行流动性试验等。

（4）压析性

在塑料加工过程中，配合剂组分从配合物中析出而黏附在压辊、塑模等金属表面上，逐渐形成有害膜层的现象称为“压析”。压析试验的配方如下。压挤试验方法：将以上供试验用的配方①中的诸化合物在指定的条件下进行混炼，在混炼中如果有压析现象时，红色颜料就会附着在辊的表面上，然后将配方②中的各化合物在此辊上混炼。在这里，从配方①中渗出来的红色颜料就会转移到配方②中，使无色的配方②变成红色，再根据配方②变红的程度可判断压析的多少。

通常金属皂对压析影响最大，而无机锗盐、月桂酸酯类有机锡等却没有压析。电负性小的金属，其皂类易产生压析。同种金属，芳香酸盐的压析小，脂肪酸盐的压析大，且随着碳链增长而严重。在一定范围内，压析随着稳定剂用量的增加而变重。另外，加工温度越高，加工时间越长，压析现象越严重。

（5）相容性

一般配方设计希望稳定剂在配合物中容易分散，形成制品后长期使用而不析出。但当稳定剂与聚合物的相容性不良时，会从制品内部向外部表面移动，最后留在制品表面上。如果喷出物是粉状的固体物质，则称为“喷霜”；如果喷出物是液体，则称为“出汗”。

一般说来，某些金属皂、润滑剂和马来酸酯类有机锡，容易引起喷霜；亚磷酸酯、磷酸酯等也会使喷霜增多。对金属皂，电负性小的金属喷霜少；芳香酸根者比脂肪酸根者喷霜少；脂肪酸根中碳链越长，喷霜越严重。

（6）透明性

1）热稳定剂和制品的透明性　有机锡，特别是马来酸酯类和硫醇类有机锡，是透明性最好的热稳定剂，主要用在硬质透明制品中；金属皂也有一定的透明性，多用在半透明的制品中；无机铅盐不透明，只能用在不透明制品中。

2）白化现象　透明塑料制品如果经水浸渍（水浸白化）、或经户外暴晒（暴晒白化）、弯曲、拉伸（应力白化）等作用，会产生白化现象而失去透明性。水浸白化指将透明塑料板在水中浸渍一定时间而出现白浊不透明的现象；暴晒白化指将塑料硬板放置在空气中，由于大气中的水分、二氧化碳、二氧化硫和光的作用而呈现白化的现象；应力白化指

塑料制品受外力作用（如折曲）时，在折痕处所出现的白化现象。

3）鱼眼、气泡　把透明或半透明塑料薄片迎着光线进行观察时，可以看到在薄片中夹杂着透明或半透明的类似鱼眼的小圆颗粒，这就是“龟眼”。“气泡”是由助剂中的挥发成分或者加工性的不平衡所造成的。

（7）电绝缘性

各类稳定剂的电绝缘性能是不一样的。一般无机铅盐、金属皂类的电绝缘性能好，适用于电绝缘配方。而有机锡稳定剂、液体钡/镉复合稳定剂的电绝缘性能低，可以用在抗静电配方中。

（8）耐硫化性

某些塑料制品在生产或使用过程中往往会接触到硫或其他硫化物，这时就有一些金属稳定剂和硫作用生成黑色金属硫化物而使制品变色和污染。铅和镉的盐类耐硫化性较差。镉盐若和锌盐及亚磷酸酯合用，在一定程度上可以防止镉的硫化污染。在要求耐硫化的纯白色配方中最好用有机锡类稳定剂。

（9）热、力学性能

1）热变形温度　使用不同的热稳定剂，塑料的变形温度不同。对于同一种钡/镉皂，加入螯合剂之后，热变形温度稍有下降。液态比粉态有机锡热稳定剂的影响更大，且随着添加量的增大，软化点迅速下降。

2）抗冲强度　常用复配方法改进 PVC 的抗冲击强度，如加入 ABS 树脂、MBS 树脂或氯化聚乙烯作为抗冲击改性剂。

8.4 热稳定剂分述

8.4.1 铅盐类热稳定剂

铅盐类热稳定剂是目前 PVC 中用量最大的品种，其用量约占热稳定剂总量的 30%～40%。在这类稳定剂中，起稳定作用的是铅盐的碱性部分，能够发生反应的碱性部分的百分含量称为“有效铅含量”，有效铅含量越高，稳定剂用量越小，稳定效率越高。表 2.7-103 为铅盐稳定剂的有效铅含量。

表 2.7-103　铅盐稳定剂的有效铅含量

名　称	PbO 含量/%	有效 PbO 含量%
碱式碳酸铅	87	28.8
碱式硫酸铅	90.1	67.6
碱式亚磷酸铅	90.1	60.1
碱式苯二甲酸铅	81.9	54.6
碱式马来酸铅	88.5～89	66.5
碱式硅酸铅	89	66.5
碱式硬脂酸铅	55	36.5
硬脂酸铅	31.5	31.5

表 2.7-104 为常用铅盐稳定剂的结构与基本性能。

表 2.7-104　常用铅盐类稳定剂的结构与性能

化学名称（简称）	结构式	外观	相对分子质量	密度 /g·cm⁻³	折射率	Pb 含量 /%	特　性
碱式碳酸铅	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	白色微粉末	715.65	6.7～6.86	1.94～2.09	86.8	吸收 HCl 能力强，耐候性和热稳定性良好，不易喷霜，无润滑性，适合加工温度较低的产品
碱式硫酸铅（TLS）	$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot 1/2H_2O$	白色微粉末	990.92	6.4	2.10	78.8	持久的热稳定性，良好的耐光性（光屏蔽作用）和耐水性，优良的电绝缘性，毒性大，无润滑性，与其他二盐有协同效应，改善制品的耐候性等
碱式亚磷酸铅（DLP）	$2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot 1/2H_2O$	白色微粉末	742.62	6.1	2.25	83.7	稳定性低于三盐，但具有抗氧化和抑制紫外线能力，耐候性突出，与三盐配合使用效果更好。对氯化石蜡有特殊稳定作用，但温度高于 190℃ 易分解。无润滑性
碱式苯二甲酸铅	2PbO·[邻苯二甲酸根（苯环上两个 C(=O)—O— 基团）与 Pb 螯合成环]	白色微粉末	817.76	4.6	1.99	76.0	兼具良好的热稳定性和耐候性，但润滑性差，需与润滑剂并用。加工性好，与三盐、二盐并用效果好，多用于耐高温制品，优良的色调保持性。易碳酸化

续表 2.7-104

化学名称（简称）	结构式	外观	相对分子质量	密度 /g·cm^{-3}	折射率	Pb 含量 /%	特性
碱式马来酸铅	HC—C(=O)—O—Pb—O—Pb ‖ ＞O·H_2O HC—C(=O)—O—Pb—O—Pb	微黄粉末	1 008.91	6.0	2.08	82.1	无可燃性和腐蚀性，良好的色泽稳定性，可消灭不稳定双键，有毒
硅胶共沉淀硅酸铅	$n SiO_2 \cdot PbSiO_3$	白色微粉末	327～477	4.1～8.0	1.67～1.58	43～64	不含碱性的铅盐，透明性最好，但具吸湿性、分散性差，性能随着产品中的 SiO_2 含量而变
碱式亚硫酸铅	$n PbO \cdot PbSO_3$	白色微粉末	845	7.5	—	85.8	
水杨酸铅	$Pb[C_6H_4(OH)COO]_2Pb \cdot H_2O$	白色结晶粉末	481	2.36	1.78	43	兼具 PVC 热稳定剂和光稳定剂作用
碱式硬脂酸铅（DLS）	$2PbO \cdot Pb(OCOC_{17}H_{35})_2$	白色微粉末	1 221	2.15	1.60	51～52	兼具铅盐和金属皂的作用，优良的润滑性，无喷霜，良好的热稳定性和电绝缘性，耐候性和初期色相较差，与三盐、二盐配合

8.4.2 金属皂类热稳定剂

常用金属皂类稳定剂的结构和性能见表 2.7-105。

表 2.7-105 常用金属皂热稳定剂

化学名称（简称）	结构式	外观	密度 /g·cm^{-3}	熔点 /℃	金属含量/%	脂肪酸含量/%	特性
镉皂 硬脂酸镉（CdSt）	$Cd(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色微粉末	1.28	103～110	16.5～17.5	84.0～83.0	重要的透明稳定剂，光学稳定性优于热稳定性，与硬脂酸钡、有机锡化合物、环氧化合物等并用，润滑性好，不耐硫污染，毒性极大
月桂酸镉	$Cd(C_{11}H_{23}COO)_2$	白色微粉末		94～102	21.0～22.0	79.5～78.5	
蓖麻酸镉	$Cd[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2$	白色粉末		96～104	15.5～16.5	85.0～84.0	兼具 PVC 的热稳定剂和光稳定剂
环烷酸镉	$Cd(C_nH_{2n+1}O_2)_2$	黄褐色黏性固体		97～103	18.5～19.5	82.0～81.0	
2-乙基己酸镉	$Cd(C_7H_{15}COO)_2$	淡褐黄色黏性固体	1.10	37～47	27.0～28.0	73.5～72.5	
钡皂 硬脂酸钡（BaSt）	$Ba(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色微粉末	1.145	＞225 分解	19.5～20.5	81.0～80.0	优良的润滑性，适合高温加工，常与 PbSt、CdSt、环氧化合物配合，具有良好的抗硫化污染，但易析出；与少量铅盐配用，可提高制品的电器性能
月桂酸钡	$Ba(C_{11}H_{23}COO)_2$	白色微粉末		＞230 分解	25.0～26.0	75.5～74.5	
蓖麻酸钡	$Ba[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2$	淡黄白色粉末		116～124	18.5～19.5	82.0～81.0	赋予制品良好透明性的稳定剂
环烷酸钡	$Ba(C_nH_{2n+1}O_2)_2$	微黄色黏性固体		—	22.0～23.0	78.5～77.5	

续表 2.7-105

化学名称（简称）	结构式	外观	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	熔点 /℃	金属含量/%	脂肪酸含量/%	特性
2-乙基己酸钡	Ba $(C_8H_{15}COO)_2$	微黄色黏性固体		—	31.5～32.5	69.5～68.5	
钙皂 硬脂酸钙（CaSt）	Ca $(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色微粉末	1.28	148～155	6.5～7.0	94.0～93.0	加工性能好，可促进 PVC 的凝胶化作用，无硫化污染，无毒，初期色相差，应与锌皂、环氧化合物等并用提高热稳定性。常用于食品包装材料，也可作为 LDPE、PP 的卤素吸收剂，其他塑料的脱模剂
月桂酸钙	Ca $(C_{11}H_{23}COO)_2$	白色微粉末		150～158	8.5～9.5	92.0～91.0	
蓖麻酸钙	Ca $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2$	淡黄色粉末		74～82	6.0～6.5	94.5～94.0	PVC 的无毒热稳定剂
锌皂 硬脂酸锌（ZnSt）	Zn $(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色微粉末	1.09	117～125	10.0～11.0	90.5～89.5	活性高，初期色相好，防硫污染好，抗析出，但后期稳定性差，容易引起"锌烧"，应与钙、钡等技术皂并用。毒性小，加工性不好
月桂酸锌	Zn $(C_{11}H_{23}COO)_2$	白色微粉末		110～120	13.5～14.5	87.0～86.0	
蓖麻酸锌	Zn $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2$	淡黄白色粉末		94～102	9.5～10.5	91.0～90.0	
2-乙基己酸锌	Zn $(C_7H_{15}COO)_2$	无色黏稠液体		—	18.0～19.0	82.5～81.5	
铅盐 硬脂酸铅（PbSt）	Pb $(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色微粉末		105～112	27.0～28.0	73.5～72.5	性能介于钡、镉皂之间，具有较好的热稳定作用，可兼 PVC 的润滑剂，与镉、钡皂和有机锡并用有良好的协同效果。但塑化性能差，容易析出，透明性差，有毒，硫化污染
环烷酸铅	Pb $(C_nH_{2n+1}O_2)_2$	褐色黏稠体		—	29.5～31.0	71.0～69.5	
2-乙基己酸铅	Pb $(C_7H_{15}COO)_2$		1.10	—			PVC 的热稳定剂，并广泛用作泡沫塑料发泡剂的促进剂

8.4.3 复合热稳定剂

复合热稳定剂有以下三类。

1）共沉淀金属皂　共沉淀金属皂是在其制备过程中按一定比例或以机械方式混合，或在制备取代钠盐时将几种金属盐同时加入而得，因而几种金属皂混合得非常均匀，主要包括 Ba/Cd、Ba/Pb、Ca/Zn、Ba/Cd/Zn、Ba/Cd/Pb 体系等，还有硬脂酸皂与硅酸盐的共沉淀，如 $PbSt/PbSiO_3$、$BaSt/BaSiO_3$ 的共沉淀。

2）液体金属皂复合稳定剂　这类稳定剂通常是一些颜色较深的透明液体，呈茶色至褐色。是一些液体金属盐（皂）的复合物。液体皂的主要有机部分是烷基酚、辛酸、环烷酸、环氧脂肪酸、芳香酸及带支链的合成脂肪酸。其中常加入亚磷酸酯或其他成分。这些组成之间互相有协同作用。如由烷基酚钡-苯甲酸镉-辛酸锌-亚磷酸-苯二异辛酯-环氧十八酸辛酯-季戊四醇-双酚 A-稀释剂（液体石蜡、邻苯二甲酸酯或 C_7～C_9 酸）组成的液体钡/镉/锌液体复合稳定剂；由钙、锌液体皂与无毒亚磷酸酯等组成的复合热稳定剂（液体钙、锌复合稳定剂 CZ-310）也是一种液体稳定剂，相对密度0.98～0.99，钙含量为 3.3%±0.2%，锌含量 1.0%±0.1%，无毒。

3）有机锡复合稳定剂　以有机锡（一种或一种以上）为主要成分，添加其他成分，如环氧化合物、亚磷酸酯等、京锡 C-102 等。

表 2.7-106 为我国主要液体复合稳定剂。

表 2.7-106　我国主要液体复合稳定剂

名　称	结构式	含量/%	折射率
液体钡铅复合稳定剂	$RCOOBa(CO_3Pb)_m(CO_3Ba)nOOCR$	钡≥7.50 铅≥8.50	1.4～1.52
液体钡复合稳定剂	$RCOOBa(CO_3Ba)nOOCR$	钡≥15.50	1.46～1.51
液体钡镉复合稳定剂	$RCOOBa(CO_3Cd)_m(CO_3Ba)_nOOCR$	钡≥7.50 镉≥3.50	1.45～1.50
液体钙锌复合稳定剂		钙 3.3±0.1 锌 1.0±0.1	
催发泡稳定剂	$(RCO_2)_2M$	锌 5.1～5.5 镉 4.2～4.6 钡 0.4～0.8	
YA_{230} 发泡促进剂	$(RCO_2)_2M\cdot RCO_2M$		1.46

8.4.4 有机锡类热稳定剂

常用有机锡类稳定剂的结构与基本性能见表 2.7-107。

8.4.5 环氧化合物类热稳定剂

环氧化合物是 PVC 的重要辅助热稳定剂，包括环氧化油、环氧脂肪酸酯以及环氧树脂等，它们可以增强主热稳定性的耐热性及耐候性，可参阅增塑剂部分。

环氧化合物单独使用时，其热稳定和耐候性都不好，但与金属皂并用有协同效应。特别是对 Ba/Cd、Ca/Zn 及 Ba/Cd/

表 2.7-107 常用有机锡稳定剂的结构与性能

化学名称（简称）	结构式	外观	密度/g·cm^{-3}	黏度/mPa·s	折射率	特性
二月桂酸二正丁基锡（DBTL）	$(n\text{-}C_4H_9)_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$	浅黄色液体或半固体	1.05			优良的润滑性、透明性和抗硫污染性，热稳定性较差，初期色相差，与钡、镉皂并用。还可作PS、PA、酚醛树脂等的光，热稳定剂
二月桂酸二正辛基锡（DOTL）	$(n\text{-}C_8H_{17})_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$	黄色油状液体	1.01	50	1.468～1.470	性质与DBTL类似，但因锡含量低，热稳定效果较差，价格昂贵，较少使用。无毒，润滑性优良
马来酸二正丁基锡（DBTM）	$(n\text{-}C_4H_9)_2Sn<(OOC\text{-}CH=CH\text{-}COO)>$（环状）	白色粉末	1.33			含双键的稳定剂，性能优良，抗硫污染好，初期色相好。润滑性较差，有催泪作用，有毒。不能与金属皂并用于不透明制品（凝胶化速度快）
马来酸二正辛基锡（DBTM）	$(n\text{-}C_8H_{17})_2Sn<(OOC\text{-}CH=CH\text{-}COO)>$（环状）	黄色液体	1.01～1.02	<60	1.46～1.57	无毒稳定剂，润滑性良好
二（异丁基马来酸）二丁基锡	$(C_4H_9)_2Sn(OOC—CH—CH—COOC_4H_9\text{-}i)_2$	无色或黄色液体	1.21		1.487～1.493	无毒稳定剂，可避免PVC高温色泽污染
双马来酸单辛酯二正辛基锡	$(n\text{-}C_8H_{17})_2Sn(—OCOOCH—CH—COOC_8H_{17})_2$	浅黄色油状液体	1.26	500		无毒，热稳定性优，具有优良的透明性和光稳定性，但润滑性差，使用时需与润滑剂配合
二巯基乙酸异辛酯二正辛基锡（DOTTG）	$(n\text{-}C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO-C_8H_{17}-i)_2$	浅黄色油状液体	1.055～1.075	<90	1.490～1.500	透明性和热稳定性极高，耐热性达210℃，无初期色相，耐水性优良，但耐候性、润滑性不好，不能与铅、镉稳定剂并用
京锡 C-102		浅黄色油状液体				二月桂酸二正丁基锡/环氧化合物/抗氧剂等复合组成，应用较广，性能优于纯二月桂酸二正丁基锡
二甲基二巯基乙酸异辛酯锡（DMTTG）	$(CH_3)_2Sn(S—CH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	浅黄澄清液体				无毒高效有机锡稳定剂，化学稳定性高，与树脂混合性好，透明性高，耐抽出性好，但润滑性差，应与非皂类润滑剂并用

续表 2.7-107

化学名称（简称）	结构式	外观	密度/g·cm^{-3}	黏度/mPa·s	折射率	特性
二丁基二巯基乙酸异辛酯锡	$(C_4H_9)_2Sn(S-CH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	浅黄色油状液体	1.1			PVC 及其共聚物的热稳定剂，赋予制品高温稳定性和透明性，用于高温加工。有毒
二巯基乙酸乙二醇酯二正丁基锡	$(C_4H_9)_2Sn<(S-CH_2-COOCH_2)_2$（环状）	无色或浅黄色液体	1.24			PVC 配合热稳定剂，有毒，用量 0.5%～3.0%
二巯基乙酸乙二醇酯二正辛基锡	$(C_8H_{17})_2Sn<(S-CH_2-COOCH_2)_2$（环状）	浅黄黏性液体				PVC 配合热稳定剂，用量 0.5%～3.0%
硫化二丁基锡	$(C_4H_9)_2Sn=S$	无色或浅黄色液体	1.4		1.558～1.578	PVC 及其共聚物的热稳定剂

Zn 稳定体系的配合，效果最突出。在软质和硬质配方中普遍采用；与有机锡并用效果也很好，用量一般为 1～5 份，环氧树脂用量一般低于 0.5 份。

8.4.6　亚磷酸酯类热稳定剂

亚磷酸酯类包括亚磷酸的三芳酯、三烷酯、三芳烷酯、烷芳混合酯以及聚合性亚磷酸酯等（见抗氧剂有关部分）。它单独使用时几乎无效果，但与其他金属稳定剂并用时，可显著提高体系的热稳定性，改进初期着色及热变色性，并提高耐候性、透明性。在配方中主要作螯合剂，与金属皂、有机锡、环氧化合物并用可产生协同效应，广泛用于聚氯乙烯软质透明配方中的液体复合稳定剂（约占其总量的 10%～30%），用量 0.5～1 份。此外在聚烯烃、ABS 等防老化配方中用作抗氧剂。

8.4.7　多元醇类热稳定剂

多元醇能提高 PVC 的热稳定性，改善其色相。特别是对含石棉填料的制品，可有效地抑制由于含铁化合物所引起的变色。在硬质透明制品中，如季戊四醇与硼酸三辛酯并用，可提高透明度。多元醇还可提高电缆料的电性能。目前认为多元醇可络合在体系中生成的金属氯合物，吸收杂质离子，从而降低氯离子（Cl^-）的作用，因此当 PVC 配方体系中存在多元醇时，可明显抑制其催化降解作用，提高 PVC 的热稳定性和电绝缘性能。主要品种有季戊四醇、木糖醇、甘露醇、山梨糖醇、三羟甲基丙烷等。

8.4.8　新型稀土热稳定剂

稀土热稳定剂是近年开发出来的新型品种，形态除固态粉末外，还有液体状，热稳定效果优于铅盐及钡锌稳定剂，其特点是低毒、透明、耐候性好。

稀土元素为过渡元素，其电子层结构有较多的未被电子填充的空轨道，能级相差较小，因此有利于形成高配位数的离子型化合物，可吸收 PVC 分解时放出的 HCl，抑制进一步降解。例：稀土热稳定剂 RHS-1 的主要化学成分是一种难溶稀土硬脂酸铈盐，常用于聚氯乙烯中，添加份数为0.5～1份，对塑料制品的外观色泽、透明性能、力学性能基本上没有影响，成本有所降低，且兼具润滑剂、加工改性剂功能。

此外还有脂肪酸稀土、月桂酸稀土、氟化稀土、硬脂酸稀土、油酸稀土、硫醇酯基稀土、氨基酸酯稀土、柠檬酸稀土、酒石酸稀土、苹果酸稀土、环烷酸混合稀土等以及用氧化铈、氧化镧、氧化镨、镨钕富集物等稀土混合物化学改性三碱式硫酸铅，以提高对 PVC 的热稳定作用。

9　润滑剂

9.1　分类及特点

润滑剂的分类包括根据其作用方式和化学结构两种。

9.1.1　根据化学结构分类

按化学结构，润滑剂分类如表 2.7-108 所示。

表 2.7-108　润滑剂分类

碳氢化合物	饱和烃	液态石蜡 天然石蜡 合成石蜡 微晶石蜡 低分子量聚乙烯
	卤化烃	氯代烃 氟代烃
脂肪酸类	高级脂肪酸（C_{12}～C_{18}脂肪酸） 羟基脂肪酸（醇酸）	
脂肪族酰胺类	单酰胺（如硬脂酰胺） 双酰胺（如 *N*，*N'*-亚乙基双硬脂酰胺）	
脂肪酸酯类	脂肪酸低级醇酯（如硬脂酸丁酯） 脂肪酸多元醇酯（如硬脂酸单甘油酯） 硬脂酸乙二醇酯 酯蜡类（如 E 蜡） 天然蜡（如蜂蜡、鲸蜡等）	
醇类	高级脂肪醇（C_{14}～C_{18}醇） 多元醇（如季戊四醇） 缩乙二醇、缩甘油	
金属皂类	如硬脂酸铅、硬脂酸钙等	
其他	如矿物油、硅油、复合润滑剂等	

9.1.2 根据作用方式分类

按作用方式可将润滑剂分为内润滑剂和外润滑剂两类。但就一种润滑剂而言，其作用方式随着聚合物品种、加工设备、加工条件及其他助剂种类和用量而变，同一种润滑剂有时可能作为外润滑剂，有时则作为内润滑剂，或同时具有内、外润滑作用，因此很难确切区分内、外润滑剂。

1）外润滑剂　在聚合物熔融前后能使颗粒树脂间和聚合物熔体与金属表面之间的相互摩擦减小的润滑剂，称做外润滑剂。外润滑剂分子具有较长的非极性碳链，分子极性小，与聚合物的相容性差。其润滑作用主要是降低聚合物与加工机械表面的摩擦。如固体石蜡、低分子量聚乙烯、硬脂酸等，外润滑剂可以避免聚合物熔体与金属表面之间的黏附。

2）内润滑剂　在聚合物熔融之后能使树脂分子之间摩擦力减小的润滑剂，称为内润滑剂。一般内润滑剂的分子与聚合物的亲和力大，相容性好，其润滑作用主要是降低像PVC、ABS树脂等极性聚合物分子之间的作用力。例如作为PVC内润滑剂使用的主要是脂肪醇、脂肪酸单甘油酯、脂肪酸低级醇酯等，可以加速熔融速率、降低熔体黏度、延长加工寿命、改善流动性和提高透明性。

9.2 应用及举例

9.2.1 润滑剂选用原则

有关润滑剂在聚合物中的行为，目前研究得还不深入，对其选用尚缺乏充分的科学依据，主要是靠经验判断。在设计配方时应考虑到润滑剂的特性、聚合物的性质、加工工艺、加工设备、制品性能等多种因素。不同的应用对润滑剂有着不同的要求，但总的来说，理想的润滑剂应满足如下要求：

1）润滑效能高而持久；

2）与树脂的相容性适中，内和外润滑作用平衡，不喷霜，不易造成结垢；

3）表面张力小，黏度小；

4）不降低聚合物的力学性能、热变形温度、耐候性、透明性和电性能，不影响塑料的二次加工性；

5）本身的耐热性和化学稳定性优良，在高温加工中不分解、不挥发、不与树脂或其他助剂发生有害反应；

6）不腐蚀设备，不污染制品，没有毒性。

一种润滑剂很难满足上述所有要求，实际中都将数种润滑剂配合使用，即复合润滑剂。随着塑料加工业的发展，润滑剂向多功能方面发展，一剂多用，既是润滑剂，又具有稳定、抗静电等作用等。

9.2.2 树脂种类及所适用的润滑剂

影响润滑剂作用的因素很多，如聚合物种类、加工机械、成形方法、加工条件、配合剂之间的相互影响等，以及制品所要求的性能，选用润滑剂时必须从整个润滑系统全面考虑。表2.7-109为聚合物种类及其适合的润滑剂。

9.2.3 应用实例

（1）润滑剂在PVC中的应用

PVC加工成形时润滑剂的选用要点如下。

1）加工机械　挤出与注射成形时，重点在内润滑性，压延加工时，重点在外润滑性。

2）树脂种类　共聚物较均聚物应多用一些外润滑剂。

3）配合剂的种类和用量

① 增塑剂　硬质品较软质品要增加润滑剂的用量。

② 稳定剂　应注意稳定剂本身的润滑性。润滑性的顺序为：含硫有机锡 < 有机锡 < 无机稳定剂 < 液体复合稳定剂 < 金属皂。

表 2.7-109　常见聚合物种类及其适用的润滑剂

聚合物	润滑剂	聚合物	润滑剂
聚氯乙烯	液体石蜡、固体石蜡、高熔点石蜡、聚乙烯蜡 亚乙基双硬脂酰胺 酯蜡（Hoechst Wax OP GL-3、E等） 金属皂 硬脂酸 硬脂酸醇	ABS树脂	硬脂酸镁（单独使用或与单硬脂酸甘油酯并用） 亚乙基双硬脂酰胺 高熔点石蜡、聚乙烯蜡
聚乙烯和聚丙烯	亚乙基双硬脂酰胺、硬脂酰胺、油酰胺 硬脂酸钙、硬脂酸锌 聚乙烯蜡、高熔点石蜡、微晶石蜡 脂肪酸	酚醛氨基树脂	硬脂酸锌等金属皂 脂肪酰胺、亚乙基双硬脂酰胺 高熔点石蜡
聚苯乙烯	硬脂酸锌 亚乙基双硬脂酰胺 高熔点石蜡、硬脂酸丁酯	聚酯类塑料	硬脂酸钙、硬脂酸锌 脂肪酰胺 高熔点石蜡、聚乙烯蜡
聚酰胺	油酰胺、硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺	醋酸纤维素和硝酸纤维素	脂肪酰胺、高熔点石蜡

相应的配方中，需考虑润滑剂的并用。如含硫有机锡需并用外润滑剂；有机锡、无机稳定剂、液体复合稳定剂需并用外润滑剂和内润滑剂；金属皂需并用内润滑剂。

③ 填充剂　当填充剂用量大时，应多用内润滑剂。

④ 应注意内润滑剂和外润滑剂之间的平衡。

4）关于制品所要求的性能

① 外观方面要考虑喷霜、颜色漂移、迁移性等；

② 表面性方面要考虑印刷性、黏合性、熔接性、光泽性、疏水性等；

③ 力学性能方面应考虑强度、层间剥离性等。

应用配方实例

④ 硬质PVC加工使用润滑剂的典型配方见表2.7-110。

表 2.7-110　硬质PVC加工使用润滑剂典型配方
（铅稳定体系）

组　成	用量/份
S-PVC（K值67）	100
碱式硫酸铅	0.5
碱式亚磷酸铅	0.8
硬脂酸铅	0.3
硬脂酸钙	0.3
硬脂酸	0.2
烃蜡	0.2

② 润滑剂在软质PVC制品中的应用 软质PVC制品中润滑剂用量不宜过多，否则影响薄膜的二次加工性能。在透明薄膜配方中可采用相容性较好的金属皂或液态复合稳定剂，再配适量的硬脂酸。为了防止吹塑薄膜两层黏着而难分离，可采用硬脂酸单甘油酯或硬脂酸作为润滑剂。两者总用量为2%～3%，硬脂酸用量约0.5%。在电缆料配方中，如果用燃烧陶土、黏土作填料，润滑剂可采用高熔点蜡（用量0.3%～0.5%）并配合金属皂；对于高填充料配方，润滑剂的加入量应适当增加。

应用配方实例：冲击改性压延薄膜（锡稳定体系，高温加工）配方见表2.7-111。

表2.7-111 冲击改性压延薄膜配方

组 成	用量/份
M-PVC（K值57和62）	90
S-PVC（K值57～60）	10
冲击改性剂（如MBS）	10
二辛基锡稳定剂	1.2
褐煤酸酯	0.8
酰胺蜡（bp：约140℃）	0.1
单硬脂酸甘油酯	0.3

（2）润滑剂在PS中的应用

聚苯乙烯所用润滑剂的品种如表2.7-109示。聚苯乙烯及其共聚物本身都有一定的自润滑性，所以添加量较少，一般为0.1%～0.5%。

（3）聚烯烃

聚烯烃塑料本身具有较好的自润滑性，故润滑剂不十分重要。生产PE包装薄膜时，为便于开口，添加某些润滑剂；PP合金中，需添加润滑剂。

（4）在其他塑料方面的应用

聚酯塑料可用作工程塑料的有PBT和PET，为了提高它们的力学物理性能，必须进行增强改性。特别是填充剂的加入，使树脂的流动性大大降低，所以在配方中必须添加润滑剂。这些工程塑料加工温度较高，必须选用高熔点的润滑剂。常用的有金属皂类、亚乙基双硬脂酸酰胺、硬脂酸等。

9.3 使用建议

使用建议包括卫生、环境、试验、影响因素等。

9.3.1 润滑剂的毒性

润滑剂大多无毒，被国外认可作为食品包装用润滑剂的品种如下。

1）硬脂酸是卫生性极好的常用润滑剂，美国FDA、德国、意大利、法国和日本认可；

2）油酸、硬脂酸、软脂酸的铝，钙，镁，锌，钠，钾盐都无毒，美国FDA、荷兰等国认可；

3）芥酸酰胺无毒，美国FDA、德国、日本等国允许用于接触食品的包装材料中；

4）油酸酰胺和硬脂酸酰胺无毒，可作为润滑剂和脱模剂，美国FDA、法国、日本等国认可；

5）甘油单硬脂酸酯无毒（$T=1000$），美国FDA、日本等国认可；

6）液体石蜡、合成石蜡、硅油、聚乙烯蜡、高级脂肪醇、鲸蜡、蜜蜡、木蜡等是无毒润滑剂或脱模剂。

在评价润滑剂性能时，常以硬质PVC为主，虽然所得结果难免有些局限性，但对一般塑料加工有一定指导意义。

9.3.2 润滑剂性能试验

评价润滑剂性能常用的几种主要试验方法如下。

1）开式辊筒试验 采用直径10～20 cm的双辊混炼机，试验时，选定辊温、辊距和转速。一般将200 g粉状混合物倒入双辊机中辊塑，试验温度偏差+3℃，辊距约0.5 mm，当物料形成连续片材牢固黏附在辊上后，不断观察塑化物料对压辊黏着程度、凝胶化程度、透明性、压析情况及表面平滑性等，最后将样片进行热老化试验，比较其耐热性。

2）挤出试验 一般在试验性挤出机上进行，试验中通过改变挤出机的转速，以测定螺杆转矩、螺杆挤出端压力和挤出量的变化，典型的挤出试验曲线如图2.7-1所示。

从图2.7-1可见，曲线1说明润滑过渡，扭矩上不去，螺杆挤出端压力降低，对生产十分不利。

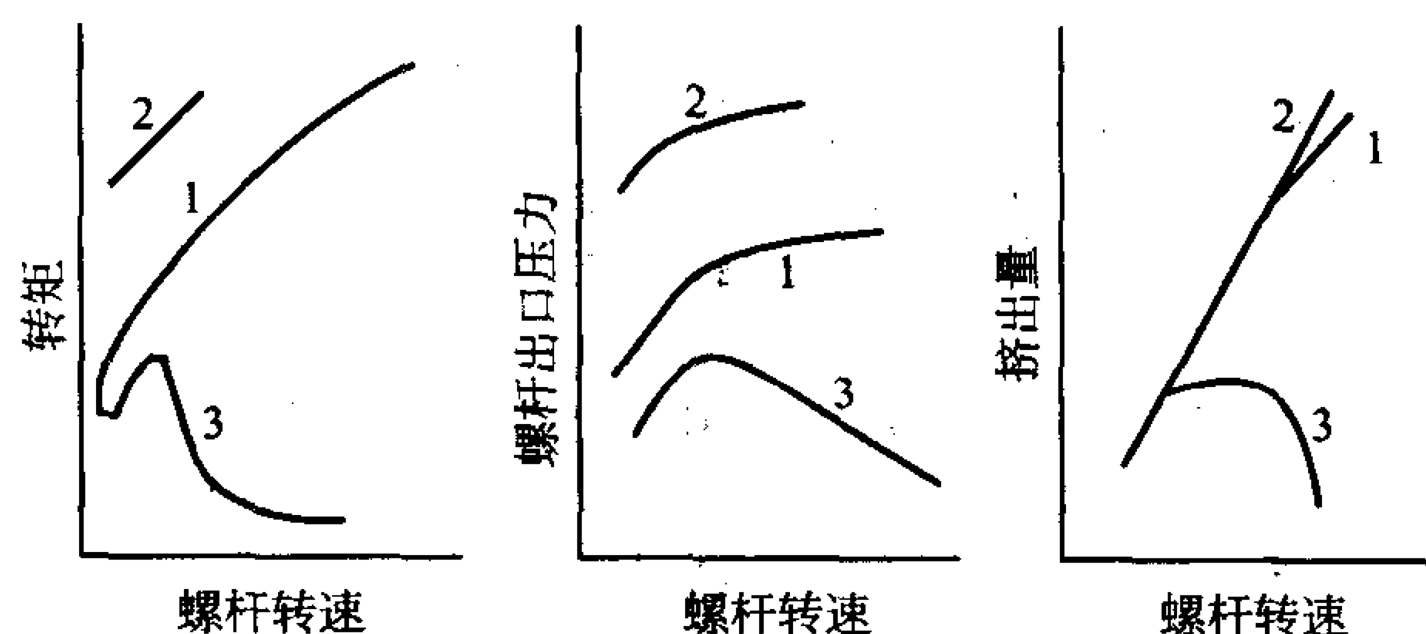


图2.7-1 典型的挤出试验曲线

1—润滑性适当、可用；2—内润滑性不足或润滑剂不足；3—润滑性过渡

3）塑化仪试验 塑化仪有混炼型和挤出型两种。混炼型能自动记录抗混炼力矩值的变化。挤出型是用螺杆代替混炼型的转动部件，而测定一定转矩下的挤出量。混炼型塑化仪进行试验时，可调出抗混炼力矩值随时间的变化，并根据抗混炼力矩最大值和恒定值的大小而评价润滑剂的润滑性能。挤出型塑化仪试验是在螺杆转矩一定的条件下，以单位时间所挤出的塑化物的多少来评价润滑剂润滑性的优劣。

4）透明度试验 在如瓶子、包装薄膜、容器和片材等特殊用途方面，塑料的透明性对其外观及功能具有重要意义。然而，在任何给定的材料中，透明性也可作为衡量润滑剂内外润滑效率的标准。对于本来就是透明的PVC，这点尤为重要。透明度可采用光度计法，即用红光（$\lambda_{max}=741$ nm）进行测定，这种波长可消除透明度不变而颜色改变的干扰。试片的制作方法如下：将聚合物、稳定剂和润滑剂在双辊混炼机上混合，均化10 min，然后将料片切成小块，填入2 mm厚金属框上的方孔（40 mm×40 mm）中。随后将此金属框夹在镀铬的金属板间，置于热压机中，使多余的料溢出。用此方法可以得到厚度精确和表面光滑的试片。试片通常含有1%的润滑剂和一种透明稳定剂（如，PVC用有机锡化合物）。最好测定一系列不同润滑剂含量（例如0.5%～5%）的试样。这是因为不透明性往往与浓度无明确对应关系，而是在超过溶解限度时突然出现，透明度用光透过率表示，空白样品透光率为100%。例如，1%高熔点合成石蜡使试片的外观像陶瓷，透明度为5%左右，而单硬脂酸甘油酯使试片透光率近90%，肉眼看如玻璃般透明。

5）静态热稳定性 静态热稳定性通常在烘箱中于180℃下进行测试，如有特殊要求，也可采用其他温度。在实验室双辊混炼机上将配合料塑化和均化10 min，再从制得的0.5 mm厚的料片上切下6 cm×2 cm的试片，卷在铝箔内，随后在烘箱中加热不同时间（30 min、1 h、2 h等，直至降解）。将这些试片贴在检测卡上，目视评价热稳定性。如有可能，应依次在烘箱中进行样品的老化。

6）加工过程中的渗出作用（表面附层试验） 在辊筒、模具、定型设备和模塑零部件上缓慢积聚的附着物会妨碍生

产，因此为了清理机器，需要经常停车。这种附着物由低分子聚合物与部分稳定剂、润滑剂、增塑剂和颜料所组成。绝大多数是润滑剂或稳定剂，但也可以是配方中的其他组分。

试验（主要用于 PVC）：将 2 g 红颜料加入被测物料（200 g）中，而后在无摩擦双辊混炼机（180℃、20 r/min）上混炼 20 min，取下料片并除去残留物。在配合料混炼过程中，渗出物在辊筒上形成一红色层。将一标准白色片料［配方为 S-PVC（K 值 70）100.0 份，邻苯二甲酸二辛酯 3 份，锡稳定剂 1.0 份，二氧化钛 4.0 份，蜡润滑剂 0.5 份］在混炼机，于 12 r/min、160℃混炼 10 min，其变红程度可衡量渗出作用（即表面附层）的大小。

7）加工后的渗出作用（喷霜试验）　塑料制品在储存或使用过程中，润滑剂从中溢出可持续几周、几个月甚至几年。这样就使原来干净的表面污染，严重时像一层霉。但这种现象仅限于被增塑制品，特别是增塑 PVC。

喷霜试验：将混合料在双辊混炼机上均化、热压成形为 1 mm 厚的片，切取 40 mm × 20 mm 小片，放在两块镜玻璃之间。将夹好的样品于烘箱中、90℃加热 24 h，然后取出 PVC 使玻璃板冷却。如果配合料无渗出倾向，玻璃表面就会保持绝对干净。如果有一层东西，就可以断定在正常条件下储存时会发生渗出。渗出程度与玻璃板残留物厚度有关，渗出严重会影响制品的印刷性和焊接性。

9.3.3　对润滑剂的评价

润滑剂的润滑性值（润滑效率）与添加量有关。熔点高和熔融黏度高的润滑剂的润滑效率高。这是由于它们在聚合物表面和加工机械表面之间容易形成润滑剂的分子层，从而发挥外润滑作用。在混炼型塑化试验中，润滑性能良好的硬脂酸丁酯在挤出型塑化仪试验中润滑性值却较小，则可以解释为硬脂酸丁酯的润滑性主要表现为内润滑性。

某些常用润滑剂的塑性形变值如表 2.7-112 所示，某些金属皂的润滑性值见表 2.7-113 和表 2.7-114。

表 2.7-112　某些常用润滑剂的塑性形变值

润滑剂	M_B/N·m	T_B/min	M_C/N·m	T_C/min	M_D/N·m	T_D/min	fr_C/℃	fr_D/℃
无	32.0	0.7	23.5	6	24.0	15.8	46	50
硬脂酸	32.0	0.9	22.5	6	23.0	12.3	45	52
硬脂酸丁酯	30.5	0.6	21.5	7	23.0	23.5	45	51
硬脂醇	32.0	1.0			23.0	14.0		48
双酰胺	30.0	1.2	22.0	6.5	23.0	20.3	46	50
硬脂酮	31.0	0.7	22.0	6.5	23.0	20.8	46	57
液体石蜡	30.0	0.8	21.5	7	23.0	23.2	45	49
Hoechst WaxC	33.0	0.8	22.5	6.5	22.5	16.0	48	53
Hoechst WaxE	33.5	0.8	23	7	23.5	14.5	48	53

注：1. 的配方为 PVC100 份，Cd－Ba 金属皂 3 份，润滑剂 0.5 份。
2. 试验条件：温度 190℃，转速 60 r/min，投入量 30 g，预热 3 min。
3. 符号的意义：M_B 为抗混炼最大力矩；T_B 为达到抗混炼最大力矩的时间；M_C 为抗混炼平衡力矩；T_C 为达到抗混炼平衡力矩的时间；M_D 为开始分解的抗混炼力矩；T_D 为开始分解时的时间；fr_C 为在 T_C 时的摩擦温度；fr_D 为在 T_D 时的摩擦温度。

表 2.7-113　某些硬脂酸盐类的润滑性
（挤出塑性形变法）①

金属皂	金属含量/%	脂肪酸根/%	熔点/℃	润滑剂值②/g·(N·m·min)$^{-1}$
无	—		—	2.60
硬脂酸钡	19.5		＞220	2.74
硬脂酸钙	6.5		145～155	3.57
硬脂酸镁	4.1		117～125	3.93
硬脂酸镉	16.5		104～110	5.47
硬脂酸锌	20.3		120	5.92
硬脂酸铅	26.8	73.2	105	5.93

①　配方为 PVC 100 份，Cd/Ba 皂 3 份，润滑剂 0.5 份。
②　润滑剂值为单位时间内单位力矩的挤出量。

表 2.7-114　铅类金属皂的润滑性
（挤出塑性形变法）①

铅类金属皂	游离脂肪酸或铅含量/%	润滑性值②/g/(N·m·min)$^{-1}$
正锌酸铅	游离脂肪酸＜1	5.48
月桂酸铅	游离脂肪酸＜1	5.68
肉豆蔻酸铅	游离脂肪酸＜1	5.72
硬脂酸铅	游离脂肪酸＜1	5.93
二盐基硬脂酸铅	Pb 50	5.68
二盐基邻苯二甲酸铅	Pb 81	4.20

①　配方为 PVC 100 份，Cd/Ba 皂 3 份，润滑剂 0.5 份。
②　润滑剂值为单位时间内单位力矩的挤出量。

9.3.4　润滑效果的影响因素

（1）润滑剂化学结构

润滑剂的分子结构对润滑性能的影响如下：

1）环状分子比链状分子的润滑性差；

2）在同系链状分子中，分子链越大，碳链越长，外润滑性越好；

3）链状分子中的极性原子和双键能增加润滑剂与聚合物的相容性，因此增加其内润滑性；

4）链状分子中，极性基位于分子端部比位于其他位置时润滑性好；

5）苯二甲酸酯的润滑性能受基团相对位置的影响，如表 2.7-115 所示；

6）链状分子中，同碳数分子因存在支链会增加外润滑作用特征。

表 2.7-115　苯二甲酸酯的润滑性与基团相对位置的关系①

润滑剂结构	完全塑化时间/min	平衡转矩/N·m
空白	0.6	5.54
$C_{18}H_{37}OOC$－C₆H₄－$COOC_{18}H_{37}$（邻位）	4.2	3.88
$C_{18}H_{37}OOC$－C₆H₄－$COOC_{18}H_{37}$（间位）	6.8	3.62
$C_{18}H_{37}OOC$－C₆H₄－$COOC_{18}H_{37}$（对位）	7.3	3.53

①　PVC 体系的 Brabender 塑化仪测试结果。

因此，有利于降低体系摩擦、提高熔体外润滑性的分子必须是尽可能长而大的分子，而且分子的一端应带有强极性原子或极性基团。

(2) 相容性

润滑剂与不同树脂的相容性不同，润滑性能也不同。如硬脂酸、硬脂酸酰胺、硬脂酸丁酯和硬酯酸单甘油酯等润滑剂对极性聚合物（如 PVC、聚酰胺）起内润滑作用，而对非极性聚合物（如 PE、PP）的相容性很差，则起外润滑作用。相反，高分子量石蜡与极性聚合物相容性差，对 PVC 起外润滑作用，而对聚烯烃起内润滑作用。此外，研究表明，润滑剂的润滑作用还与 PVC 的分子量及其分布及聚合方法有关；这些都影响树脂吸收润滑剂的速率。

(3) 加工条件

聚合物的加工条件能影响给定体系的润滑作用。某些润滑剂，如硬脂醇和硬脂酸作 PVC 的润滑剂，温度过高时，一方面由于部分润滑剂挥发损失而降低润滑效果；另一方面提高温度促进润滑剂与聚合物之间的相容性，导致原来的外润滑剂变成内润滑剂。实际生产中在压延或辊炼初期，金属皂和硬脂酸主要表现为外润滑作用，但随着时间延长，受热历程增加，外润滑作用越来越小，增塑作用即内润滑作用增大，有时甚至粘辊。

(4) 润滑剂熔点和黏度

塑料成形加工中的润滑性优劣与润滑剂膜层牢度有关，而润滑剂膜的形成和崩溃又取决于其熔点和该加工温度下润滑剂熔体的黏度，这与润滑剂的种类和摩擦系数开始急剧变化时的转换温度有关。饱和烃、高级醇的熔点与转换温度几乎一致，而脂肪酸的转变温度比熔点约高 70℃。

一般同系润滑剂，随着碳原子数增加，此转变温度升高。在成形温度下具有低黏度的润滑剂，润滑剂膜易破坏。根据经验，一般认为，各种润滑剂的适宜的熔点，对挤出成形为 100～120℃，对压延加工为 140～160℃。

(5) 共混聚合物

ABS、CPE 和 MBS 等树脂是改善 PVC 冲击性能最广泛使用的聚合物改性剂。由于其与润滑剂的相容性大，而且有的由于丁二烯组分的影响使流动性变小，故必须用较多量的润滑剂。有时为改善 PVC 的加工流动性和制品的光泽（例如真空成形性的改良），常添加润滑剂的相容性也较大，润滑剂用量相应增加。同理，添加丙烯酸酯类加工助剂时，亦应适量加强润滑体系。

(6) 加工机械材料

与加热熔融的聚合物接触的加工机械金属材料对该聚合物的润滑性有很大的影响。一般激冷铸铁加工成的压延辊容易黏着聚合物；而镀铬的压延辊不易黏附，析出也少。

挤出机料筒内套筒多用高硬质合金经表面硬化处理的氮化钢、镀铬高碳钢等，螺杆常用不锈钢、铬钢、氮化钢及镀铬钢等，这些金属材料对塑料体黏附性小，对挤出几乎无影响。

脂肪酸是常用的润滑剂，其润滑作用与金属材质种类有很大关系，对铬、白金、玻璃等惰性表面，脂肪酸的润滑作用与石蜡无异，但对某些反应性金属表面确显示出优良的润滑效果。此时，主要由金属和脂肪酸进行化学反应生成的金属皂膜起润滑作用，此膜与金属面牢固地结合，在金属面上垂直配合，所以能减低摩擦作用，提高融料流动速度。但石蜡类无活性润滑剂则不能和金属生成这种膜层，一旦达到熔点，稍受剪切就很易失去润滑作用。此外，长链脂肪醇虽能在金属表面形成吸附膜，但这是一种物理吸附，极易被塑料融体擦去。

(7) 其他助剂

在添加大量填充剂如碳酸钙、滑石粉、陶土、石棉粉等体系中，由于体系的摩擦性加大，且填充剂对润滑剂的较大吸收，必须增大内、外润滑剂的用量，才能使加工正常进行。

在含增塑剂的半硬质和软质 PVC 配方中，由于增塑剂本身具有的内润滑作用，可以不使用内润滑剂。其他助剂如抗静电剂、防雾剂、偶联剂、阻燃剂等都会对塑料的润滑性产生一定影响。

(8) 润滑剂用量

外润滑剂用量过大，会延迟 PVC 树脂的塑化，有过度润滑的危险。但由于内润滑剂不是增塑剂，当其用量过多时会使其由内润滑转向外润滑。这也是润滑剂应用中必须注意的。

9.4 润滑剂分述

9.4.1 碳氢化合物

碳氢化合物润滑剂包括固体石蜡、微晶石蜡、液体石蜡、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、卤代烃等。具有明显的外润滑和脱模剂作用，与聚氯乙烯相容性较差。通常与硬脂酸丁酯、高级脂肪酸并用。

经适当氯化的氯化烃、氯化石蜡或氯化萘可作为 PVC 的润滑剂，具有一定相容性，可作为一般加工的中期润滑剂，但初期和后期润滑性不足；含氟润滑剂（低聚四氟乙烯或低聚三氟氯乙烯）都是性能优良的外润滑剂和脱模剂；液态含氟润滑剂（俗称氟碳油）是一种高黏度液体，类似于液体石蜡，性能优良，价格昂贵，只用于特殊场合。常用碳氢化合物润滑剂的结构与性能见表 2.7-116。

表 2.7-116　常用碳氢化合物润滑剂的结构与性能

名称	性状	C 原子数或相对分子质量	熔点/℃	特　　性
固体石蜡（天然石蜡）	白色固体	C_{20}～C_{30}	57～63	由石油高沸点馏分制取，为 PVC 外润滑剂，与 PVC 相容性差，用量大影响制品透明度，与硬脂酸钙并用有协同作用，用量 0.1～1.0 份
微晶石蜡（高熔点石蜡或硬石蜡）	白色或浅黄色固体	C_{32}～C_{72}	65～90	熔体黏度高，润滑效果和热稳定性高于普通石蜡，凝胶化速度慢，透明性差，易产生白浊，与硬脂酸丁酯或高级脂肪酸并用，用量 0.1～0.2 份
液体石蜡（白油或流动石蜡）	无色透明液体	C_{16}～C_{21}	沸点 250～300	对制品透明度影响较小，加工后期呈现内润滑性，润滑效能高，热稳定性好，适合挤出、注射制品，用量过多会产生离析和结垢，用量约 0.5 份
低分子量 PE（PE 蜡）	白色或浅黄色蜡状固体	相对分子质量 1 500～5 000	软化点 101～110	化学性能稳定，电性能好，透明性差；可作为 PVC 等塑料的润滑剂，内润滑作用强，适合挤出和压延加工，用量 <0.5 份

续表 2.7-116

名称	性状	C原子数或相对分子质量	熔点/℃	特性
氧化PE蜡	白色流动性粉末			分子链上带有一定量的羧基或羟基，与PVC相容性好，优良的内润滑作用和外润滑作用，可提高聚合物与金属间的润滑性，改善着色剂分散性，赋予制品透明性和光泽性，用量0.1~1.0份

9.4.2 脂肪酸类润滑剂

脂肪酸为广泛使用的价廉无毒润滑剂，包括饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸和羟基脂肪酸等，应用最广的是碳原子数在12以上的硬脂酸类。

1）脂酸（$CH_3C_{15}H_{31}COOH$） 是仅次于金属皂而广泛应用的润滑剂。少量使用时，表现为内润滑作用；而大量使用时，则起外润滑作用。主要用于PVC的压延膜，硬质挤出或注射制品。一般用量低于0.5份。用量大则易喷霜，并影响制品的透明性和凝胶化速度。

2）羟基硬脂酸 即12－羟基硬脂酸，它是蓖麻醇酸的加氢产物，其挥发性比硬脂酸低，和PVC相容性好，沸点72~78℃，具有外润滑作用且具有抗离析结垢作用，但热稳定性较差。

除硬脂酸外，许多饱和直链酸如十四酸或称肉豆蔻酸［$CH_3(CH_2)_{12}COOH$］、软脂酸［$CH_3(CH_2)_{14}COOH$］、花生酸［$CH_3(CH_2)_{18}COOH$］和三嵛酸［$CH_3(CH_2)_{20}COOH$］等都具有中期到后期的润滑效果，当初期润滑性不足时，可分别少量加入硬脂酸丁酯或酯蜡改善加工性。

另外，褐煤酸等高级脂肪酸是良好的外润滑剂和脱模剂；C_{29}~C_{32}的高级脂肪酸（S蜡）也可作为润滑剂使用。

9.4.3 脂肪族酰胺类润滑剂

作为润滑剂使用的脂肪族酰胺类化合物，包括脂肪酸酰胺、烷基双脂肪酸酰胺等。如硬脂酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、*N*，*N'*-亚甲基双硬脂酸酰胺和*N*，*N'*-亚乙基双硬脂酸酰胺等。表2.7-117为典型脂肪族酰胺类润滑剂的结构和基本性能。

表2.7-117 典型脂肪族酰胺类润滑剂的结构和基本性能

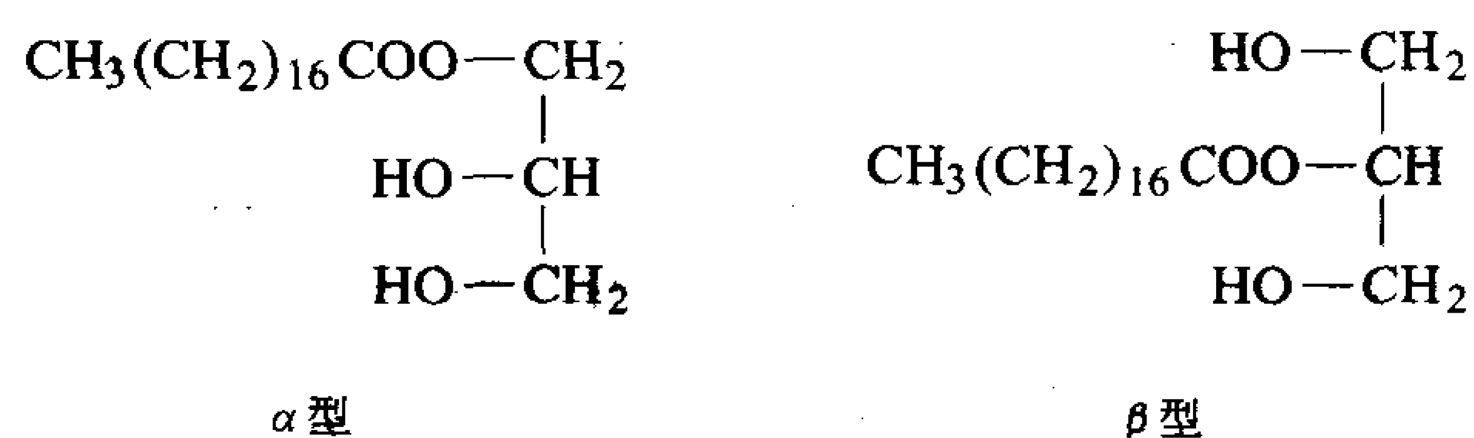
名称	结构式	性状	碳原子数	熔点/℃	特性
硬脂酸酰胺	$CH_3(CH_2)_{16}-C(=O)-NH_2$	无色叶状晶体	18	109	不溶于水，难溶于冷乙醇，溶于热乙醇、乙醚、氯仿；可作为PVC、PS等塑料的润滑剂和脱模剂，透明性和绝缘性好，制品光泽好，持久性差。用量0.3~0.8份
油酸酰胺		白色粉末或珠粒状	19	67~68	不溶于水，溶于乙醇等有机溶剂。可作为PP、PA等塑料的爽滑剂、防黏剂，改善加工性，有抗静电效果；PVC的润滑剂，稳定性差
芥酸酰胺	$CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)H-C(=O)-NH_2$	白色粉末或片状物	23	75~85	挥发性小，可作为高温滑爽剂，特别适合PP，不影响制品的印刷性和黏合性
N，*N'*-亚甲基双硬脂酸酰胺	$C_{17}H_{35}-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-C_{17}H_{35}$		37	148~150	
N，*N'*-亚乙基双硬脂酸酰胺（EBS）	$C_{17}H_{35}-C(=O)-NH-CH_2CH_2-NH-C(=O)-C_{17}H_{35}$	白色颗粒	38	142~144	不溶于大多溶剂，溶于热氯化烃或芳香烃，对酸、碱、水稳定，适合于ABS、聚甲醛、PA、PP、PS、PVC、PC等
N，*N'*-亚乙基双油酸酰胺	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7-C(=O)-NHCH_2-$ $CH_2NH-C(=O)(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$	暗黑色珠状料	38	114	性能与EBS相似，但比EBS软

9.4.4 脂肪酸酯类润滑剂（含酯蜡和皂化蜡）

脂肪酸酯在润滑剂中占有较重要的位置，包括脂肪酸低级醇酯、脂肪酸高级醇酯、脂肪酸多元醇酯、酯蜡及其衍生物等。

1）硬脂酸丁酯（BS） 结构式 [$CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_3CH_3$]，无色或浅黄色油状液体，微具脂肪味，相对密度 0.855～0.862（25℃），凝固点 16～22℃，沸点 220～225℃，兼具 PVC 内、外润滑功能；与金属皂和有机锡稳定相容性好，具有较好的防水和热稳定性，主要用于 PVC 软质和硬质挤塑、注塑、压延制品；可降低体系内摩擦、提高加工速度，对树脂的溶胀作用强，阻止助剂的析出和结垢，提高颜料的分散性和着色均匀性、表面光泽性。还可作为 VC/VAC 共聚物、PS、丁腈橡胶等许多树脂的加工助剂，也是醋酸纤维素和硝酸纤维素的增塑剂。

2）单硬脂酸甘油脂 （GBS） 有 α 型和 β 型两种结构：



α 型　　β 型

白色蜡状固体，熔点 57～60℃，相对密度 0.97。与 PVC 相容性好，可作为内润滑剂，但后期润滑持续性较差，对制品透明性、热合性、印刷性几乎无影响，可提高制品的耐热性、抗静电性和防雾性，应与硬脂酸外润滑剂并用，用量 <1.5份。

另外，还有硬脂酸季戊四醇酯、脂肪酸二元醇酯、硬脂酸木糖醇酯、硬脂酸山梨糖醇酯等均可用作透明 PVC 制品的无毒润滑剂，都具有分散性、抗静电性、防雾性，并可改善含硫有机锡的耐光性。

3）天然蜡（高级脂肪酸的高级醇酯） 主要来自动物、植物体。一般具有良好的内外润滑平衡性，高温持续润滑和脱模效果好，可作为 PVC 高剂润滑剂的主要成分，用于 PVC 硬质制品。

4）酯蜡和皂化蜡 酯蜡是外观像蜡的高级脂肪酸酯，主要是以褐煤蜡为主要原料的经提纯漂白所得到的漂白蜡（如 S 蜡和 L 蜡），或以漂白蜡为原料进一步制取的酯化蜡（如 E 蜡和 EG 蜡）及皂化蜡（如 O 蜡和 OP 蜡）。这类润滑剂分子中含有 1～2 个酯基和两个非极性长链烷基，因此具有内外润滑的平衡性，可作为 PVC 的高级润滑剂，高温持续润滑效果好，用量 0.1～0.3 份。

9.4.5 醇类润滑剂

醇类润滑剂包括高级饱和脂肪族一元醇（主要指 C_{14}～C_{22}的醇）和多元醇。一元醇与 PVC 的相容性好，具有很强的内润滑作用，透明性好，并具有分散颜料的作用，与有机锡并用可改善热稳定性；高级醇具有初期和中期润滑性，与其它润滑剂相容性好，可改善其他润滑剂的分散性，兼具热稳定作用。主要品种及性能见表 2.7-118。

表 2.7-118 醇类润滑剂主要品种及性能

名　称	结 构 式	性状	碳原子数	熔点/℃	特　性
1. 硬脂醇（正十八碳醇）	$CH_3(CH_2)_{17}$-OH	白色细珠状物	14～18 混合物	56～60	与 PVC 树脂相容性优良，优良的内润滑剂，透明性好，与金属皂、硫醇、有机锡并用性好，可作为 PS 的润滑剂，用量 0.2～0.5 份
2. 鲸蜡醇（软脂醇）	$CH_3(CH_2)_{16}$-OH	白色粒状物	17	47.5～51.5	与硬脂酸类似，具有优良的中期润滑性
3. 季戊四醇	$C(CH_2OH)_4$（HO—CH2、HO—CH2、CH2—OH、CH2—OH 连于 C）	白色细粉	5	262	PVC 不溶性润滑剂，与 PVC 相容性差，易喷霜、有沉析结垢问题

9.4.6 金属皂类润滑剂

金属皂类是重要的热稳定剂，但同时具有润滑功能。金属皂类的润滑性能取决于金属活性、熔点、熔融金属皂的黏度等。

虽然大多数金属皂类并不是专作润滑剂，但金属皂的润滑特性对 PVC 塑料的加工至关重要。

1）脂酸铅（PbSt） 硬脂酸铅是 PVC 重要的润滑剂和稳定剂，具有很强的界面外润滑作用和一定的内润滑作用，可用作 PVC 软质和硬质制品，具有延迟 PVC 凝胶化时间的作用，用量 0.2～1.0 份。

2）硬脂酸钙（CaSt） 硬脂酸钙是 PVC 常用金属皂内外润滑剂，有明显促进 PVC 凝胶化的作用，并增加熔体黏度；主要用于硬质 PVC 和 PVC 共混改性体系，也可用于 PP、ABS、纤维素树脂、酚醛树脂和聚酯的润滑剂和脱模剂，用量 0.2～1.5 份。

3）硬脂酸钡（BaSt） 硬脂酸钡能起内、外润滑剂的

平衡作用，在 PVC 中宜与 PbSt 配合使用，用量 0.2～1.0 份。

4）硬脂酸镁（MgSt）硬脂酸镁作为 PVC 的外润滑剂，主要用于硬质 PVC，宜与 CaSt 配合使用；MgSt 也是醋酸纤维素、ABS 树脂等的润滑剂。

5）硬脂酸锌（ZnSt）硬脂酸锌外润滑性优良，但阻止凝胶化和易产生“锌灼烧”，宜与 CaSt 并用，用量 < 0.25 份。可作为非含氯树脂如聚酯、PS、氨基塑料、聚氨酯等的外润滑剂或脱模剂。

9.4.7 复合润滑剂

复合润滑剂主要是由上述各种润滑剂复合而成。其内润滑性和外润滑性比较平衡，且在加工过程中的初期润滑性、中期润滑性和后期润滑性较平衡。常用复合润滑剂如下：

1）石蜡烃类复合润滑剂；
2）金属皂和石蜡烃复合润滑剂；
3）脂肪酰胺与其他润滑剂复合物；
4）以褐煤蜡型为主体的复合润滑剂；
5）稳定剂与润滑剂复合体系。

10 化学发泡剂

10.1 分类及特点

根据结构可将常用的化学发泡剂分为两大类：无机发泡剂和有机发泡剂。

1）无机发泡剂　包括碳酸铵、碳酸氢铵和碳酸氢钠等，是最早用于天然橡胶连续发泡、生产泡沫橡胶海绵，以初期分解发泡居多。其优点是价格低、无毒性、分解温度低、分解为吸热过程；缺点是分解温度区域宽、分解时间长、发气量难以控制等。

2）有机发泡剂　有机发泡剂是目前工业上广泛使用的化学发泡剂。根据结构又可分为偶氮化合物、亚硝基化合物、磺酰肼类及其他如叠氮化合物、重氮氨基苯等。其特点是分子中几乎都含有“═N—N═”或“—N═N—”结构，在热作用下易产生氮气（同时也分别产生少量 NH_3、CO、CO_2、H_2O 及其他气体）从而起发泡作用。

有机发泡剂的主要优点是：

① 在聚合物中的分散性好；
② 分解温度范围较窄且能控制；
③ 分解产生的气体以氮气为主，因此不会燃烧、爆炸；氮气不容易液化，且扩散速度小，不容易从发泡体中逸出，因而发泡率高。

有机发泡剂的主要问题：

① 发泡剂分解放出氮气后，分子其余部分比较稳定，成为残渣而留在聚合物中（一般有机发泡剂的发生气体量为 15%～30%，其余 70%～85% 都是残渣），这些残渣有时会引起异臭或表面喷霜；有时具有增塑性，降低材料的使用温度；

② 有机发泡剂一般分解时放热较高，这对于生产较大厚度制品时，会由于内部热量聚集而引起发泡体中心损坏甚至部分烧焦或炭化；

③ 大多数有机发泡剂易燃，分解温度较低，故储存和使用时应注意防火，避免剧烈振动。

10.2 应用及举例

10.2.1 化学发泡剂应具备的性能

理想的化学发泡剂应具备以下性能：

1）分解产生气体的温度范围较窄；
2）放出气体的速率可控，而且在某个温度下，分解速率很快；
3）放出的气体无腐蚀性（如 NO_2 有腐蚀性）；
4）容易在聚合物中分散，最好可以溶解在聚合物中；
5）储存稳定性好，价格低廉；
6）分解残渣少且无污染，分解残渣对聚合物性能无影响；
7）发泡剂及残渣无毒；
8）分解残渣与聚合物相容好，不发生喷霜现象；
9）发泡剂的压力敏感性小，即在闭合模具中可分解发泡。

10.2.2 化学发泡剂应用举例

1）PVC 泡沫制品 配方见表 2.7-119。

表 2.7-119 PVC 泡沫制品配方

组　成	用量/份	组　成	用量/份
PVC	100	偶氮二异丁腈	15
$CaCO_3$	80	过氧化二钴基（I）	7
滑石粉	70	碱式硫酸铅	2
Al（OH）$_3$	20	碱式硬脂酸铅	1
二亚硝　基戊四胺	6	甲苯	200
发泡促进剂	6		

将上述配合料于 100～170℃下的模具中发泡，用水冷却 80 min，在 100℃下发泡 60 min，干燥，即得泡沫体，密度为 80 kg/m³，抗压强度 10.6 kPa，抗弯强度 10.2 kPa，泡沫体均匀性好。

2）PVC 人造革制品配方　见表 2.7-120。

表 2.7-120 PVC 人造革制品配方

组成	用量/份		组成	用量/份	
	配方Ⅰ	配方Ⅱ		配方Ⅰ	配方Ⅱ
乳液 PVC	100	100	$CaCO_3$	5～10	20
DBP	55	50	发泡剂 ADC	3～5	3
DOP	30	25	碱式硫酸铅	3	3
癸二酸二辛酯	5	—	颜料	适量	适量

注：Ⅰ为人造革软质配方，主要用于手套、帽子等发泡层；Ⅱ为人造革价廉配方，主要用于鞋面、坐垫发泡层。

10.3 使用建议

10.3.1 化学发泡剂的毒性

1）一般无机发泡剂可作为无毒发泡剂使用；

2）偶氮二甲酰胺（发泡剂 ADC，AC），LD_{50} = 6.48 g/kg，可作为无毒制品使用，被美国 FDA、日本、法国、意大利等国认可；本品分解产物中有 10%～30% 的 CO 气体，大量储存时，应注意通风，一般允许用量≤2%；

3）偶氮二异丁腈（ABIN）是强烈毒性的发泡剂，LD_{50} = 30 mg/kg（大、小鼠经口），其他分解残留物也有毒；

4）偶氮二碳酸二异丙酯（液体发泡剂，DIPA）毒性较低，LD_{50} = 2 710 mg/kg（大、小鼠经口）；

5）其他发泡剂如 *N*，*N*-二亚硝基五次甲基四胺（发泡剂 DPT）、磺酰肼类化合物（BSH）、对甲苯磺酰肼（TSH）、4，4-氧代双苯磺酰肼（OBSH）等都是毒性较低的发泡剂品种。

10.3.2 发泡剂选择

在选择发泡剂时，有必要考察其性质，如分解速率、气体组成、分散性、残留物颜色、热分解过程、对模具的腐蚀性、污染性和气泡稳定性等。

（1）分解速率

分解速率取决于发泡剂本身的分解温度、发泡剂的粒度、发泡促进剂的种类、用量、向聚合物中分散时的热能变

化过程、发泡工艺的热能变化过程等因素。

(2) 热能变化过程与初期分解状况

在引入发泡剂的复合工艺阶段，防止发泡剂的初期分解损失至关重要。例如在 PP 和 PE 高发泡挤出中、PVC 合成革的压延混炼阶段，通常存在一定困难，容易造成发泡剂的提前分解浪费。

(3) 成核剂效果

聚合物过饱和溶解气体，在气泡形成过程中的核化作用，可能以下列方式进行：

1) 气体从局部高压区向局部低压区移动；
2) 杂质的存在作为成核剂；
3) 树脂内部的不均匀受热导致局部形成核心；
4) 产生 CO_2 的物质加入；
5) 聚合物共混。

总之，伴着气泡核的生成，气泡表面积增加，溶解的气体连续不断地透过气泡膜，使气泡越来越大。因此透过气泡体外皮的飞散损失减小。

具有核化效果的化合物有：碳酸钙、黏土、滑石粉、氧化锌、炭黑、二氧化硅等；还有金属氧化钛、1～100 μm 的塑料微球、硼酸；脂肪酸的碱土金属盐、柠檬酸、碳酸氢钠等。

(4) 气体组成

当气体在塑料体系内出现时，首先溶解在基体中，然后扩散蒸发。气体从浓度高的地方向浓度低的地方迅速扩散，对于透过率大的气体组成物容易生成空穴，引起材料强烈收缩。

当发泡气体以 CO_2 为主时，在 PP 和 PS 注射成形时，可抑制银纹发生。在要求尺寸精度的注射成形领域，建议采用母料发泡剂。

10.3.3　化学发泡剂的试验

要想全面了解发泡剂及其在各种不同条件下的适用性，一般要进行物理、化学、工艺和毒性试验，包括如下几方面：

1) 外观和气味；
2) 纯度和杂质；
3) 相对密度和流动特性；
4) 颗粒尺寸及其分布，发气量；
5) 产生静电的能力、爆炸危险；
6) 分解温度和分解方式，气体种类；
7) 灰分含量和灰分的光谱分析；
8) 工艺性能、毒性等。

10.3.4　影响发泡剂作用的因素

影响发泡剂作用的因素很多，且发泡剂品种不同，影响因素也不相同，现以发泡剂 ADC 为例。

1) 发泡促进剂　发泡促进剂种类繁多，性能各异。在发泡剂 ADC 中加入各种发泡促进剂，可以较大幅度降低分解温度。表 2.7-121 为不同添加剂对 ADC 分解温度的影响。

表 2.7-121　不同添加剂对 ADC 分解温度的影响

添加剂	分解温度/℃	添加剂	分解温度/℃
—	195～210	正磷酸	90～160
DOP	180～215	苹果酸	130～170
草酸	100～150	无水碳酸钾	155～210
甲苯磺酸	100～180	硼砂	100～180
乳酸	115～180	乙醇胺	85～135
柠檬酸	145～165	氯化镉	110～184
琥珀酸	155～190	氯化锌	80～135

续表 2.7-121

添加剂	分解温度/℃	添加剂	分解温度/℃
醋酸锌	100～212	醋酸铝	127～180
硝酸锌	211～105	氧化铝	151～180
月桂酸锌	150～180	硫酸铝	160～185
氧化锌	130～155	氧化亚锡	160～210
锌酚	155～170	二甲基酰胺	135～160
硬脂酸钡	162～210	硬脂酸铝	160～190
碳酸钙	155～200	氧化钛	160～195
硬脂酸钙	150～175	三氟化硼	120～160
氧化镁	165～200		

2) 发泡抑制剂　发泡抑制剂能使发泡剂钝化、延长发泡开始的时间，因此使发泡作用不过早发生。发泡抑制剂主要用于发泡浮雕印刷，也可用于含促进剂过多、需要抑制发泡的场合，如注射发泡、挤出发泡制品。

3) 发泡剂并用　把无机发泡剂和有机发泡剂互相配合使用，有助于发挥各自的优点，克服不足，增大发泡作用效率。例如在有机发泡剂中并用少量无机发泡剂，一方面有助于发泡剂的作用，另一方面可以降低有机发泡剂的用量及放热程度，避免制品中心烧焦的产生。

10.4　化学发泡剂分述

10.4.1　无机发泡剂

常用无机发泡剂及分解温度、发气量、适用范围见表 2.7-122，其他性能后述。

表 2.7-122　常用无机发泡剂性能

名称	化学式	分解温度/℃	发气量（标准状态）/mL·g^{-1}	适用范围
碳酸氢钠	$NaHCO_3$	60～150	267	PP、ABS 等
碳酸铵	$(NH_4)_2CO_3$	40～120	700～980	开孔天然橡胶
碳酸氢铵	NH_4HCO_3	36～60	850	橡胶发泡
亚硝酸铵	NH_4NO_2	不稳定	—	应用很少
叠氮化合物	(例)$Ca(N_3)_2$	110	—	应用很少
硼氢化钠	$NaBH_4$	400	—	应用很少

注：有效成分 100%计。

1) 碳酸氢钠　白色微细粉末，无毒，无臭，相对密度 2.0，是无机发泡剂中最常用的品种。可与多种有机酸（如硬脂酸、油酸、棉籽油酸等）并用改善分散性；可用于 PP 注射成形。缺点是强碱性，应用受到限制。

2) 碳酸氢铵　白色结晶粉末，无氨味，溶于水，不溶于乙醇，相对密度 1.57，主要用于橡胶发泡。分解产生的氨气对橡胶硫化有促进作用，吸湿性强。

3) 碳酸铵　白色结晶粉末，具有强烈氨味，作为发泡剂的实际上是碳酸氢钠和氨基甲酸铵的混合物。一般用于海绵橡胶发泡，也可作为酚醛、脲醛、PVC、聚氨酯泡沫的发泡促进剂。

4) 硼氢化钠　白色结晶粉末，相对密度 1.40，与能放出水的无机盐并用，应用很少。

10.4.2　有机发泡剂

常用有机发泡剂的结构、分解温度、发气量及适用树脂见表 2.7-123，其他性能后述。

表 2.7-123　常用有机发泡剂的结构与性能

类别	化学名称（习惯缩写）	化学结构	空气中分解温度/℃	塑料中分解温度/℃	发气量[1]/mL·g⁻¹	适用范围
偶氮类	偶氮二甲酰胺（ADCA或AC）	$H_2N-C(=O)-N=N-C(=O)-NH_2$	195～210	155～210	220	PP、PE、PS、PVC、ABS、EVA等
	偶氮二异丁腈 ABIN	$NC-C(CH_3)_2-N=N-C(CH_3)_2-CN$	115	90～115	130	PE、PP、PVC、PS、环氧树脂
	二偶氮氨基苯（DAB）	$C_6H_5-NH-N=N-C_6H_5$	103	95～100	115	硬质泡沫橡胶
N-亚硝基化合物	N，N-二甲基-N，N′-二亚硝基对苯二甲酰胺（NTA）	$CH_3-N(NO)-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-N(NO)-CH_3$	105	88～105	126[2]	PVC、聚氨酯、硅橡胶等
	N，N′-二亚硝基五次甲基四胺（DPT）	$ON-N(CH_2-N(CH_2)-CH_2)_2N-NO$（环状结构：CH₂—N—CH₂ / ON—N　CH₂N—NO / CH₂—N—CH₂）	195～200	130～190	265	PE、PS、ABS、EVA、PVC、酚醛、脲醛树脂
磺酰肼类化合物	苯磺酰肼（BSH）	$C_6H_5-SO_2-NH-NH_2$	105	95～105	130	PP、PE、PVC、酚醛树脂、聚酯
	对甲苯磺酰肼（TSH）	$H_3C-C_6H_4-SO_2-NH-NH_2$	110	100～110	115	收缩率小、撕裂强度大的泡沫
	3，3-二磺酰肼二苯砜 DPSDSH	$[O_2S-C_6H_4-SO_2-NH-NH_2]_2$	155	130～150	110	主要用于糊状PVC
	1，3-苯二磺酰肼（BDSH）	$C_6H_4(SO_2-NH-NH_2)_2$	146	115～130	170	大量填料的橡胶制品，如鞋底
	4′4-氧代双苯磺酰肼（OBSH）	$O[-C_6H_4-SO_2-NH-NH_2]_2$	157	127～150	125	PVC、EVA、PE、PP、PS、ABS、环氧
液体发泡剂	偶氮二甲酸二异丙酯（DIPA）	$(CH_3)_2CH-O-C(=O)-N=N-C(=O)-O-CH(CH_3)_2$		40～120	250	PE、PP、PVC等无色泡沫制品
	对甲苯磺酰叠氮	$H_3C-C_6H_4-SO_2-N(N{\equiv}N)$（叠氮环）		137	220	橡胶发泡
	对甲苯磺酰氨基脲	$H_3C-C_6H_4-SO_2-NH-NH-C(=O)-NH_2$	230	213～235	146	ABS、PA、PVC、PP、PE、PC等

续表 2.7-123

	化学名称（习惯缩写）	化学结构	空气中分解温度/℃	塑料中分解温度/℃	发气量[①] /mL·g^{-1}	适用范围
液体发泡剂	*N*－硝基胍	$H_2N-C(=NH)-NH-NO_2$		235～240	280～310	高软化点的聚烯烃
	三肼基均三嗪 THT	$H_2N-NH-C_3N_3(NH-NH_2)_2$（均三嗪环）		265～288	170～190	PP、ABS、PA、PVC、PC 等
其他	*N*－硝基脲	$H_2N-C(=O)-NH-NO_2$		129	138	各种热塑性和热固性树脂
	联苯－4′4－二磺酰叠氮	$N_3-SO_2-C_6H_4-C_6H_4-SO_2-N_3$		144～145	122	PS、PE、醇酸树脂
	对－（*N*－甲氧基甲酰氨基）苯磺酰肼	$CH_3-O-C(=O)-NH-C_6H_4-SO_2-NH-NH_2$		140～160	95～100	微孔制品

① 含量100%的发气量；
② 含量为70%的发气量。

（1）*N*－亚硝基化合物

1）*N*，*N*′－二亚硝基五次甲基四胺（DPT） 浅黄色微细粉末，相对密度1.54，易溶于二甲基甲酰胺、二甲亚砜、吡啶等；难溶于水、甲醇、丙酮等；分解气体除 N_2 外，还有 HCHO、NH_3、CO、CO_2 和 H_2O。易燃具有火药性质，与无机酸、某些无机酸盐（如 $ZnCl_2$）和有机酸接触会剧烈分解导致燃烧。

2）*N*，*N*－二甲基－*N*，*N*′－二亚硝基对苯二甲酰胺（NTA） 黄色结晶固体，无味、相对密度1.14，在阳光下变为黄绿色，熔点118℃。分解残留物对二甲酸二甲酯（白色结晶，熔点140℃），难溶于聚合物中，所以 NTA 用量大于5%，会引起残余物喷霜现象。本品易燃，受冲击或摩擦有爆炸危险。

（2）偶氮类化合物

主要包括芳香族偶氮化合物和脂肪族偶氮化合物两类。

1）偶氮二甲酰胺（ADC或AC）塑料工业最常用的发泡剂之一。橘黄色结晶粉末，相对密度1.65，难溶于水，可溶于二甲亚砜、二甲基甲酰胺；无毒，无臭，储存性好，有自熄性；与树脂有良好的相容性，不污染制品。

2）偶氮二碳酸二异丙酯（DIPA） 橙色油状液体，凝固点2.4℃，纯品在240℃以下稳定。与树脂相容性好，无色，无毒，无臭，不污染制品。

（3）苯磺酰肼类发泡剂

这类发泡剂大多分解出酸性残留物，对模具产生腐蚀性，应慎用。

1）4，4－氧代双苯磺酰肼（OBSH） 白色微细粉末，难溶于水、乙醇、乙醚，可溶于丙酮，但有反应性、可燃性。在100℃下稳定，120℃下几乎不分解。

2）苯磺酰肼（BSH） 无色结晶粉末，酸性物质，不影响其分解速率，但对氧化剂很敏感。由于分解生成硫代苯磺酸，易被水解而产生苯磺酸，不能用于含铜模具。

（4）其他

1）对甲苯磺酰氨基脲 白色微细粉末，高温发泡剂。

2）联苯－4，4－二磺酰叠氮 白色粉末，特点是在热分解过程中产生的自由基可在热塑性塑料中起交联作用，得到交联泡沫制品。

10.4.3 发泡促进剂

虽然发泡促进剂品种很多，如尿素、某些有机酸（月桂酸、硬脂酸、水杨酸等）对发泡有促进作用，但工业上常用的对发泡剂 ADC 有促进作用的主要是一些稳定剂，如 PVC 中的碱式硫酸铅、碱式亚磷酸铅、硬脂酸铅、硬脂酸镉、硬脂酸锌等，以及金属氧化物，如氧化锌等。

10.4.4 发泡抑制剂

常见的发泡抑制剂有：有机酸（马来酸、富马酸）、酰卤（硬脂酰氯、苯二甲酰氯等）、酸酐（顺丁烯二酸酐、苯二甲酸酐等）、多元酚（对苯二酚、萘二酚）、碳水化合物（d－麦芽糖）、含氮化合物（脂肪族胺、酰胺、异氰酸酯）、含硫化合物（硫醇、硫酚、硫脲、硫化物等）、醛、酮（环己酮、乙酰乙酮）、六氯环戊二烯、二丁基马来酸锡等。

11 交联剂

交联是聚合物改性的一个重要手段。通过交联可显著提高聚合物的耐热性、耐油性、耐磨性、力学强度等性能，扩大塑料制品的应用范围。但若交联反应控制不当，则会使聚合物丧失使用价值。

11.1 分类及特点

11.1.1 交联剂的分类

1）按照交联剂功能分为主交联剂和助交联剂；

2）按照交联剂化学结构分为胺类、酸酐类、咪唑类和有机过氧化物等几类交联剂。其中最常用的是有机过氧化物类，其他交联剂主要用于热固性塑料。

11.1.2 有机过氧化物（主）交联剂的特点

有机过氧化物的特征是具有过氧基—O—O—，通过过氧键的均裂，形成两个自由基引发聚合物的交联反应。过氧化物的通式为：R_1—O—O—R_2，式中 R_1、R_2 可以是氢原子、烷基、芳基、酯基、烷酰基或其他基团，R_1 和 R_2 可以相同，也可以不同。相应交联剂为烷基过氧化物、芳基过氧化物、过氧酸酯类、二酰基过氧化物和其他过氧化物交联剂。

有机过氧化物的特征是既可以使一般用硫化交联的不饱和聚合物交联，又可使具有饱和结构的聚合物形成交联结构。有机过氧化物通过形成自由基，夺取聚合物分子链上的氢原子，形成高分子自由基，再通过大分子链的偶合作用，形成 C—C 键而发生交联（有助交联剂作用时例外）。因此具有压缩永久变形小、耐老化性能好、着色性优良、没有硫化交联的腐蚀作用、配料及操作简单、含有饱和与不饱和结构的聚合物的共混物可以进行共交联等优点。其不足是常温下的抗拉强度较低、热风或蒸汽交联较困难、交联反应易受体系中其他助剂影响、交联速度不易调节等。

11.1.3 助交联剂的特点

助交联剂主要是硫、肟或分子结构上带有双键的化合物，如乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三（2-甲氧基或乙氧基）硅烷、甲基丙烯酸甲酯等。这些双键可在聚合物分子链上形成接枝交联，改善制品性能。

助交联剂不仅可以减少聚合物链断裂，而且赋予制品优良的性能。如前所述，但过氧化物分解生成的自由基夺取聚合物的氢原子后，生成高分子自由基，也可以引起大分子链断裂。助交联剂可显著提高过氧化物对聚合物的交联效率。

11.2 应用及举例

（1）交联剂的要求

1）能适应聚合物的加工条件，在混合温度下不分解，即不发生早期交联，在交联温度时能分解出对交联有效的自由基；

2）能产生较多有效自由基（活性氧含量高）；

3）不易挥发，容易在聚合物中分散；

4）不受体系中其他助剂的影响；

5）储存安全，容易操作，交联剂及其分解产物无毒、无臭、无色、不污染制品；

6）交联剂分解物不析出；

7）价格低廉。

（2）应用实例

1）交联绝缘级聚乙烯配方见表 2.7-124。

表 2.7-124 交联绝缘级聚乙烯配方

组　成	配方1	配方2	配方3	配方4
低密度聚乙烯（LDPE）(MFI1.5)	100	100	100	100
交联剂 DCP	2	2		
交联剂 AD			2	2
抗氧剂 DNP	0.5		0.5	
抗氧剂 RD				0.5
抗氧剂 300		0.5		

注：抗氧剂 DNP 为 *N*，*N'*-二-*β*-萘基对苯二胺；抗氧剂 RD 为 2，2，4-三甲基-1，2-二氢化喹啉；抗氧剂 300 为 4，4'-硫代双（6-叔丁基-3 甲基酚）。

2）交联护层级聚乙烯配方见表 2.7-125。

表 2.7-125 交联护层级聚乙烯配方

组　成	配方1	配方2
低密度聚乙烯（LDPE）(MFI1.5)	100	100
交联剂 DCP	2	2
交联剂 1010	0.2	0.2
助抗氧剂 DSTP	0.4	0.4
热裂炭黑	80	80

注：抗氧剂 1010 为四［3-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸］季戊四醇酯；助抗氧剂 DSTP 为硫代二丙酸十八酯。

3）聚氯乙烯/氯化聚乙烯共交联配方见表 2.7-126。

表 2.7-126 聚氯乙烯/氯化聚乙烯共交联配方

组　成	配方1	配方2	配方3	配方4
PVC（聚合度 1200）	100	100	100	100
CPE（特性黏度 2.5）	40	70	100	—
交联剂 TMPTA	20	30	—	20
交联剂 TMETA	—	—	40	—
DCP	1.5	2.0	2.5	1.5
邻苯二甲酸异癸酯	70	15	10	40
碱式硫酸铅	5	7	10	5
硬脂酸钡	1	1	1	1
陶土	10	10	10	10
拉伸强度/MPa	0.35	0.33	0.30	0.19
脆化温度/℃	-25	-35	-45	-12
凝胶率/%	84.6	90.3	94.6	73.6

注：TMPTA 为三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯；TMETA 为三甲基丙烯酸三羟甲基乙烷酯。

11.3 使用建议

11.3.1 交联剂的毒性

交联剂一般是有刺激性的有毒物质，其毒性还包括其分解残余物的毒性。

过氧化二异丙苯（DCP）自身毒性小，LD_{50} > 45 000 mg/kg（小鼠），但其分解产物之一的苯基异丙醇［$C_6H_5C(CH_3)_2OH$］的毒性较大，LD_{50} = 0.94 mL/kg（小鼠）；另一分解产物苯甲酮的毒性也较大，LD_{50} = 300 mg/kg。其他几种过氧化物交联剂的毒性数据见表 2.7-127。

表 2.7-127 过氧化物交联剂的毒性数据

过氧化物	毒性 LD_{50}/mg·kg^{-1}
过氧化苯甲酰（BPO）	毒性很小
过氧化二月桂酰	10 000
过氧乙酸叔丁酯	692
过氧苯甲酸叔丁酯	914
2，5-二甲基-2，5-双（叔丁过氧基）己烷	>3 200
2，5-二甲基-2，5-双（叔丁过氧基）己炔	1 850

11.3.2 交联剂的性能及评价

1）活性氧含量　活性氧含量即表示交联剂分子中含过氧基（—O—O—）量的比例大小，该值越高，交联效率越高。

$$\text{理论活性氧含量}=\frac{1\text{分子中（—O—O—）键的数量}}{\text{相对分子质量}}\times 16\times 100$$

$$\text{交联剂的纯度（\%）}=\frac{\text{活性氧含量测定值（\%）}}{\text{理论活性氧含量（\%）}}$$

2）半衰期　半衰期可作为衡量有机过氧化物热分解速率大小的标准。其定义为过氧化物在某温度下分解，当浓度变为初始浓度一半所需的时间。通常用苯作溶剂，用过氧化物的稀溶液（0.1～0.2 mol/L）在一定温度下加热并测定浓度变化，可求得半衰期。一般要求交联时间为交联剂半衰期的 5～10 倍。

3）交联度的测定　测定交联度的常用方法有两种。

① 将交联样品用沸腾的二甲苯抽提 12 h，交联度定义为：

交联度（%）=（抽提前质量/抽提后质量）×100%

② 用流变仪（如 Monsanto rheometer）、振荡盘式流变仪（ODR），测量交联样品的转矩变化。测试条件：振荡速率（3～100）次/min，振幅为 3°。

11.3.3 影响交联剂作用的因素

交联剂在使用过程中的效能受到诸多因素影响，主要包括以下各方面。

1）聚合物结构　聚合物失去氢原子后所形成的大分子自由基的稳定性直接影响交联效能。一般而言，大分子自由基越稳定，交联剂效率越高。

2）交联剂用量　当聚合物交联效率为 1 时，交联剂用量为有效（—O—O—）基 0.01 mol 效果较好。

3）交联时间　交联时间为交联剂半衰期的 5～10 倍时，交联效果较好。

4）交联反应的环境　当交联反应在蒸汽、热风等空气环境中进行时，由于热、氧作用，交联效果不好。

5）填料的影响　在聚合物中，炭黑、石英砂、滑石粉、黏土和碳酸钙等无机填充剂的存在，对过氧化物的交联反应产生不同的影响。

通常碳酸钙、碱性炉法炭黑对过氧化物的交联几乎无影响；硅胶（无水硅酸）、黏土等由于能吸附过氧化物而使交联效率下降；而黏土、槽法炭黑等酸性填料会导致过氧化物的离子型分解，妨碍交联反应。

6）防老剂的影响　防老剂（主要是塑料抗氧剂）对交联反应的影响取决于结构。通常防老剂都会使交联效率下降，因此，应尽量避免选择对交联效率影响较大的防老剂，或提高交联剂用量来抵消。

为减小防老剂对交联剂的影响，防老剂用量应低于 1 份；另外，PVC、EVA 等透明性树脂应选用不污染的防老剂。

7）加入助交联剂，可提高交联效率。

11.4 交联剂分述

（1）主交联剂

这类交联剂的结构、性能及适用树脂见表 2.7-128。

（2）助交联剂

助交联剂的主要品种及性能见表 2.7-129。

表 2.7-128　主交联剂

名称及结构式	性状	分子量	理论活性氧量/%	活化能/kJ·mol	分解温度/℃ 半衰期 1 min	半衰期 10 h	特　性
氢过氧化异丙苯 C_6H_5—C(CH_3)(CH_3)—OOH	黄色液体	152	10.51	125.6	255	158	活化能较高，使用受限
氢过氧化对甲基六氢异丙苯 CH_3—C_6H_4—C(CH_3)(CH_3)—OOH	浅黄色液体	172	9.29	139.8	216	133	活化能较高，使用受限
2，5-二甲基-2，5-二氢过氧化己烷 HOO—C(CH_3)(CH_3)—CH_2—CH_2—C(CH_3)(CH_3)—OOH	浅黄色液体	178	17.95	—	257	154	
过氧化二叔丁基 HOO—C(CH_3)(CH_3)—O—O—C(CH_3)(CH_3)—OOH	浅黄色液体	146	10.94	147.0	193	126	可用于不饱和聚酯、硅橡胶的交联

续表 2.8-128

名称及结构式	性状	分子量	理论活性氧量/%	活化能/kJ·mol	分解温度/℃ 半衰期 1 min	半衰期 10 h	特　性
过氧化二异丙苯（DCP） $C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-C_6H_5$	白色结晶	270	5.92	159.9	171	117	可用于不饱和聚酯、硅橡胶、聚氨酯等，交联效率高，挥发性小，制品透明性好，耐热性优良、压缩永久变形小，但有残留气味
2，5-二甲基-2，5-二过氧叔基己烷（AD） $H_3C-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-CH_3$	黄色液体	290	11.02	150.7	179	118	用于 PE、CPE、EVA 等树脂的交联，制品硬度高，伸长率低，压缩永久变形小
2，5-二甲基-2，5-二叔丁基过氧-3-己炔（VD） $CH_3-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-C\equiv C-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-CH_3$	浅黄色液体	286	11.17	151.6	193	127	
a，a′-二叔丁基过氧基二异丙苯 $CH_3-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-CH_3$	白色结晶	338	9.45	151.2	182	118	可用于不饱和聚酯、PE、硅橡胶等
1，1′-二叔丁基过氧基3，3，5-三甲基环己烷 环己烷环（H），取代基 CH_3CH_3、CH_3；两个 $OO-C(CH_3)_3$	白色粉末	302	10.60	148.2	153	95	可用于 PS、PE、EVA 等，特别适合收缩薄膜
4，4-二叔丁基过氧戊酸正丁酯 $CH_2-C[OOC(CH_3)_3]_2-CH_2CH_2-C(=O)-OO(CH_2)_3CH_3$	液体	334	9.58	154.9	165	108	
2，2-二（叔丁过氧基）丁烷 $CH_2-C[OOC(CH_3)_3]_2-CH_2-CH_3$	液体	234	13.68	108.0	199	110	

续表 2.8-128

名称及结构式	性状	分子量	理论活性氧量/%	活化能/kJ·mol	分解温度/℃		特　性
					半衰期 1 min	半衰期 10 h	
过氧化月桂酰（LPO） $CH_3(CH_2)_{10}C(=O)-O-O-C(=O)-(CH_2)_{10}CH_3$	白色结晶	398	4.02	128.5	115	62	
过氧化硬脂酰（SPO） $CH_3(CH_2)_{16}C(=O)-O-O-C(=O)-(CH_2)_{16}CH_3$	白色结晶	567	2.82	135.2	114	63	
过氧化苯甲酰（BPO） $C_6H_5-C(=O)-O-O-C(=O)-C_6H_5$	白色结晶	242	6.62	125.6	133	72	可用于不饱和聚酯、PE、硅橡胶等
过氧化对氯苯甲酰 $Cl-C_6H_4-C(=O)-O-O-C(=O)-C_6H_4-Cl$	膏状	311	5.14	128.1	133	75	
过氧化 2，4-二氯苯甲酰 $Cl_2C_6H_3-C(=O)-O-O-C(=O)-C_6H_3Cl_2$	膏状	380	4.21	117.7	112	54	
过氧乙酸叔丁酯（PA） $CH_3-C(=O)-OO-C(CH_3)_3$	无色液体	132	12.11	150.3	159	102	可用作不饱和聚酯的交联剂、聚合反应引发剂
过氧 2-乙基已酸叔丁酯 $CH_3(CH_2)_3-CH(C_2H_5)-C(=O)-OO-C(CH_3)_3$	无色液体	216	7.4	122.3	135	80	
过氧月桂酸叔丁酯 $CH_3(CH_2)_{10}-C(=O)-OO-C(CH_3)_3$	无色液体	272	5.87	119.3	165	96	

续表 2.8-128

名称及结构式	性状	分子量	理论活性氧量/%	活化能/kJ·mol	分解温度/℃ 半衰期 1 min	分解温度/℃ 半衰期 10 h	特性
过氧苯甲酸叔丁酯 $C_6H_5-C(=O)-OO-C(CH_3)_3$	浅黄色液体	194	8.24	145.3	166	105	可用于不饱和聚酯的交联剂、聚合反应引发剂
邻苯过氧二甲酸二叔丁酯 $C_6H_4[-C(=O)-OO-C(CH_3)_3]_2$	无色液体	310	10.32	157.8	159	105	
甲、乙通过氧化物 $R\!\left[O-C(CH_3)_2-O\right]\!R'\!\left[C(CH_3)_2-OO\right]_n$ R, R′=H, 或 OH	无色液体		18.20			105	
乙烯基三叔丁过氧基硅烷 $CH_2{=}CH-Si[OO-C(CH_3)_3]_3$	液体	322	14.9	93.4	236	117	
二苯基三叔丁过氧基硅烷 $(C_6H_5)_2Si[OO-C(CH_3)_3]_3$						136	
三甲基叔丁基过氧硅烷 $(CH_3)_3-Si-OO-C(CH_3)_3$						180	

表 2.7-129 助交联剂的主要品种及性能

化学名称		结构式	性能
肟类	对醌二肟（GM）	$HON{=}C_6H_4{=}NOH$	熔点 > 215℃
肟类	对二苯甲酰苯醌二肟（DGM）	$C_6H_5-C(=O)-O-N{=}C_6H_4{=}N-O-C(=O)-C_6H_5$	熔点 > 200℃

续表 2.7-129

类别	化学名称	结构式	性能
甲基丙烯酸酯类	甲基丙烯酸甲酯（MMA）	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	熔点 -48℃
	二甲基丙烯酸乙二醇酯（EGMA）	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2CH_2OOC-C(CH_3)=CH_2$	沸点 97℃
	双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯	$CH_2=C(CH_3)-COO(CH_2CH_2O)_3-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$	沸点 162℃
	三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯（TMPT）	$CH_3CH_2C(CH_2-OC(=O)-C(CH_3)=CH_2)_3$	沸点 >200℃
烯丙基类	邻苯二甲酸二烯丙酯（DAP）	$C_6H_4(-C(=O)-OCH_2CH=CH_2)_2$	沸点 305℃
	三烯丙基氰尿酸酯（TIAC）	三嗪环上连三个 $-OCH_2CH=CH_2$：$(CH_2=CHCH_2O)_3C_3N_3$	熔点 23℃
	四烯丙基氧基乙烷（TAE）	$CH_2=(HCH_2O)_2CHCH(OCH_2CH=CH_2)_2$	沸点 126℃
	马来酸二烯丙酯（DAF）	$(CH_2=CHCH_2OC(=O)-CH=)_2$	沸点 140℃
马来亚胺类	马来酰亚胺	$CH=CH$ 与两个 $C=O$ 经 NH 成环：$(CH-C(=O))_2NH$	熔点 93℃
	N-苯基马来酰亚胺	$(CH-C(=O))_2N-C_6H_5$	熔点 89~90℃
	N，*N'*-间苯基双马来酰亚胺	$(CH-C(=O))_2N-C_6H_4-N(C(=O)-CH)_2$	熔点 200~205℃

续表 2.7-129

化学名称		结构式	性能
其他	马来酸酐（MAH）	$CH-C(=O)-O-C(=O)-CH$（$CH=CH$ 成环）	熔点 57℃
	二乙烯基苯	$CH_2=CH-C_6H_4-CH=CH_2$	沸点 195℃
	对乙烯基甲苯	$CH_3-C_6H_4-CH=CH_2$	
	1，2-聚丁二烯	$\left[CH_2-CH(CH=CH_2)\right]_n$	相对分子质量 1 000～4 000
	乙烯基三甲氧乙氧基硅烷（A-172）	$CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$	

12 着色剂

12.1 分类及特点

(1) 分类

1) 按化学组成分类　无机着色剂和有机着色剂。

2) 按组成元素分类　含铅类、含铬类。

3) 按来源分类　天然着色剂和合成着色剂。

4) 按与树脂的可溶性分类　染料和颜料。

(2) 特点

1) 有机染料　简称染料，指可溶于水、油、溶剂、塑料等介质中，或在染槽中能被制成溶液的、具有强烈染色能力的有机物，目前所用基本为合成染料。塑料用染料能够以亚微观尺寸或以分子形式扩散到高聚物中，甚至可能与高聚物发生化学结合。因此染料的染色力强，透明性好，色泽鲜艳且色谱齐全。但一般染料的耐光、耐热、耐溶剂性差，易迁移、渗出而造成串色污染，因此适合于塑料的染料不多。目前不溶性的还原染料和分散染料是塑料主要品种，实际是容易分散于塑料的颜料。偶氮类、蒽醌类染料在耐热性要求不高时可以使用。

2) 颜料　颜料为不溶于塑料的固体有色化合物。颜料与被着色物以机械方式混合而分散，颜料微粒的遮盖作用使材料着色。颜料的色泽、透明度不如染料，但由于优良的耐热性、耐光性、耐溶剂性和遮盖力，在塑料工业中用量占90%以上。根据结构和组成，颜料可分为无机颜料、有机颜料和特殊颜料三类。

① 无机颜料　包括合成有色无机化合物，如高温焙烧合成的钛系和镉系颜料、湿法合成的铬黄、钼铬红、铁黄等和部分天然有机矿物，如天然氧化铁等。

② 有机颜料　大多为芳香族化合物，其分子结构中含有不饱和基团，具有吸收一定可见光波长的能力，从而起到着色剂作用。

③ 特殊颜料　金属或合金粉末，如金粉、银粉、珠光粉、磷光粉、荧光粉等。

表 2.7-130 为三种基本着色剂性能比较。

表 2.7-130　三种基本着色剂性能比较

性能	无机颜料	有机颜料	染料
来源	天然或合成	合成	天然或合成
密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.5～5.0	1.2～2.0	2.0～3.5
在有机溶剂及聚合物中的溶解情况	不溶	难溶或不溶	溶
在透明塑料中	不能呈透明体	一般不透明用量少时可半透明	呈透明体
着色力	小	中等	大
颜色亮度	小	中等	大
光稳定性	强	中等	差
热稳定性	大多在500℃分解	200～260℃分解	170～200℃分解
化学稳定性	高	中等	低
吸油值	小	大	大
迁移现象	小	中等	大

12.2　着色剂/塑料系统的一般性能

为获得颜料在塑料中的预期性能，必须了解颜料性能。但要正确掌握，最好的方法是把颜料加入塑料中并在通常的加工条件下进行试验，并通过试验来确定着色剂/塑料系统的性质。

1）着色力　颜料的着色力是指某一定颜色制品所需的颜料量，用标准样品着色力的百分数来表示。即取 1 g 标准样品。加入 A_g 白色颜料（钛白），调配成一定颜色的混合物。然后，取 1 g 待测颜料，加白色颜料调配，直到在标准光源下观察到的颜色与标准样品混合物相同时。设所用的白色颜料为 B_g，则该颜料的着色力 I 为：

$$I = B/A \times 100\%$$

颜料的着色力不仅与其性质有关，而且还与其分散程度有关。分散程度主要是指颜料细比程度，分散程度愈大，其着色力愈高，但有一个极大值，超过此值着色力下降。例如，偶氮颜料的粒径在 0.1 μm、酞菁蓝颜料的粒径在 0.05 μm左右时，具有最高的着色力。

以上为油墨、涂料用着色力的标准（颜料用油研磨来测试）。塑料用颜料的着色力标准建议采用标准试样和样品添加不同量树脂，达到相同深度的比来衡量，即 A 为标准色板的添加树脂量，B 为与 A 颜色深度相近时的添加树脂量。

2）耐热性　塑料用颜料的耐热性是指其在加工和使用温度下颜料的颜色或性能的变化程度。在 PVC、PE 中的颜料应当能耐 160～180℃，ABS、PS 需在 250～280℃加工，PP、PA、PET 等则需高达 280℃以上。应注意的是在考虑颜料耐热的同时，还需考虑受热时间。因塑料在加工成制品时，加工方法不同，受热时间不同；在使用过程中，用途不同，受热时间也不同，一般要求颜料的耐热时间为 4～10 min。通常，使用温度越高，耐热时间越短。颜料的耐热温度及时间的检验方法有以下几种：

① 着色塑料在 180℃下分别塑炼 5 min、10 min、15 min 和 20 min，观察其色调的变化；

② 着色塑料分别在 220℃、200℃、180℃和 160℃塑炼 5 min，比较其色调变化；

③ 着色塑料用柱塞式注塑机，分别在温度为 180℃、230℃、250℃和 280℃，注塑周期为 10 min 条件下，观察其色调变化或色差 $\Delta E_{ab} = 3$ 时的温度称之耐热温度（ΔE_{ab}为加工前后的色差）。

以上测试试样与标准 GB250-4 评定变色用灰色样卡对比，第五级为最好，色泽不变。作为颜料耐热性的另一测定方法为热失重测定。

3）耐迁移性　颜料的耐迁移性是指着色塑料制品与其他固、液、气体状态物质长期接触或者在某种特定环境下工作，有可能和上述物质发生物理和化学作用，表现为颜料从塑料内部迁移到制品的自由表面上，或迁移到相邻的塑料或溶剂中，迁移现象有下列三种。

① 溶剂渗出　即着色组分进入有机溶剂中。染料和某些有机颜料具有这种溶剂渗出现象。除塑料/着色剂系统外，溶剂渗出现象与使用的溶剂有关。

② 接触渗出　固-固系统（如多层塑料薄膜）产生的一种着色剂迁移现象。产生这种迁移现象的条件基本上与溶剂渗出相同，不仅与塑料/着色剂系统有关，同时也和接触介质（塑料）的组成有关，特别是使用染料和某些有机颜料时可观察到接触渗出现象。

③ 喷霜　在室温下储存时，颜料粒子由塑料/着色剂系统内部迁移到表面，在极端情况下可观察到各种雾斑。原因是塑料进行热加工时（高温）形成饱和溶液，在较低温度下则呈过饱和状态，从而引起着色剂组分从溶液中析出结晶。数天、数周或数月后可能出现喷霜现象。若抛光或擦伤塑料表面，或者在塑料表面上留下指纹，则可自动产生喷霜现象。如果不形成饱和溶液（着色组分在塑料中一般不形成饱和溶液），也就不产生喷霜现象。喷霜观象仅限于少数几种有机颜料。当着色塑料的玻璃化温度高于储存温度时，通常不发生着色剂的迁移现象。

着色塑料中颜料的迁移性与塑料材料分子链的刚性和分子间的紧密性有关。当塑料中增塑剂用量增加时，分子间距离加大，结构更为松散，聚合物分子链相互作用减小，从而使颜料迁移速率增大。特别是软聚氯乙烯着色时，选用颜料更要注意。

聚氯乙烯制品颜料迁移性的测试方法如下：用 100 份聚氯乙烯、65 份邻苯二甲酸二辛酯、1 份硬脂酸钙和 1 份待测颜料，制成薄片，同样制得未着色的空白聚氯乙烯片，并使两片接触，放入烘箱，此两片材在 70 ℃下放置 72 h，根据未着色聚氯乙烯片的污染情况，仿照染色织物的沾色牢度标准 GB 251—84 分 5 级评定（评定沾色用灰色样品），见表 2.7-131。

表 2.7-131　耐迁移性评定标准

1 级	2 级	3 级	4 级	5 级
严重迁移	显著迁移	有迁移	轻微迁移	无迁移

4）耐光性和耐气候性　塑料制品诸如安全帽、周转箱、卷帘式百叶窗、异型材和塑料汽车零件等，因长期室外使用都要求具有良好的耐光和耐气候性。某些颜料在光的照射下，颜色会有不同程度的变化。其中，无机颜料大部分具有良好的耐光性，仅少数品种在受光照射后，因其晶型或化学组成发生了变化而变暗。塑料制品中有机颜料受光照射后，会引起颜料分子构型的变化等，因而影响饱和度下降，甚至会褪色变成灰色或白色。

测定耐光性的方法是观察光照射下颜料的颜色变化，再根据颜色变化所需时间不同而可分为 8 级。在 ISO 标准中，以一种标准的蓝色颜料（一般用 Victoria blue）受氙灯照射，用其颜色变化来确定耐光牢度的等级，称 ISO 蓝色牢度。其耐光牢度等级为 8 级，见表 2.7-132。

表 2.7-132　氙灯照射的耐光牢度 ISO 的蓝色标准

耐光牢度等级	1	2	3	4	5	6	7	8
开始褪色的照射时间/h	4	8	40	80	140	200	340	700～800

耐候性是指颜料在大自然条件下的颜色稳定性。一般把样品放在室外，倾角 45°，正面朝南（国内一般以广州天河晒场纬度 23°08′为标准计），定期进行对比测试观察其颜色的变化。国内的耐候性标准 GB250—84 染色牢度褪色样卡（灰色卡）的 5 级表示法。国际标准为 ISO Grey scale（1－5）级。

此外，根据制品的使用情况，在考虑颜料的耐光、耐候性时，通常需考虑大气中的水分，特别是环境中三大污染物——酸、碱、烟的影响。例如镉黄在水分和日光的共同作用下会褪色，而立索尔红是一种单偶氮颜料，是金属盐的沉积物，因此，空气中的碱、酸都会使其变色。

值得注意的是耐光牢度还与厚度有关。

5）耐化学药品性　工业用塑料制品常用于储存化学药品及用作输送酸、碱等的泵和管道，因此要考虑颜料的耐酸、碱等性质。例如不宜用群青及镉系颜料着色的塑料制品和酸接触，而铬黄则不宜和碱接触等。

有关耐酸、碱等化学药品性的测试方法可见 GB 5211-

6—85 至 GB 5211-10—85。

着色塑料制品中颜料的耐化学药品性还应包括树脂分解产物、制品中其他的添加剂，如抗氧剂、分散剂等，以及使用环境中的洗涤剂、漂白剂等物质。欲测定颜料的化学稳定性能，可将其着色样品置于有上述化学药品的试管中剧烈振荡，然后观察其色调变化的程度，也可参照 GB 251—84 五级评定分级。

6）对流变学性质的影响　利用添加剂可改变塑料熔体的流动性质。可溶性染料加入量很少时，对熔体的黏度无任何影响；而当使用浓度较高时，可能对黏度产生显著的影响。颜料则与填充剂相同，往往提高黏度。在使用质量份数相同的情况下，黏度小的颜料一般比填充剂更有效。但是，只有使用较高着色剂浓度的情况下，才能够观察到颜料对塑料熔体黏度的影响。

7）混合性　塑料制品着色时往往采用两种以上颜料配色，因此必须了解它们之间的混合性能。同时还需要了解颜料是否与塑料中的添加剂、助剂起化学反应。一般来说，凡含铜（或含铅）的颜料与含硫的颜料混合后，颜色往往会变为暗黑色，这是由于生成了硫化铜（铅）的缘故。含铅颜料通常含有铅化合物，因此不能与聚丙烯中的热稳定剂硫代二丙酸二月桂酸和硫代二苯酚之类的含硫稳定剂一起使用，以免生成硫化铅变黑。

某些色淀、偶氮类有机颜料与铬黄混合后，红色会渐渐减退，这是因为铬黄中的铬酸根具有强氧化性，能使有机颜料氧化降解或发生其他变化而褪色。

12.3　供应形式

按照着色剂的形态可将其分为如下几类。

1）染料或颜料粉末　即将染料或颜料研磨成细粉后，不加处理，直接用于着色。这种着色剂成本最低，但分散性较差，有飞散污染。

2）分散性粉末着色剂　对颜料进行表面处理再加入分散剂制成的干粉状物。分散性较好，但仍有飞散污染性。

3）糊状着色剂　把颜料分散在增塑剂等不挥发性有机液体中制成的糊状物，分散性好，无飞散。

4）湿润性着色剂　把颜料分散在增塑剂、分散剂中，充分润湿后制成的粉状物，分散性好，无飞散污染，但成本较高。

5）液体着色剂（色浆）　将颜料以高浓度分散于有机液体载色剂中制成，分散好，使用方便。

6）浓色母料　将颜料以高浓度分散于树脂中，经混炼制成片状物或粒状物，分散性好，无飞散污染，使用方便，但成本高。

表 2.7-133 为着色剂的形态及适用性。

表 2.7-133　着色剂的形态及适用性

着色剂形态	特　点	处理方式	适用性		备　注
			树脂	制品	
染、颜料原粉末	难以处理，分散较差，有飞散污染，成本最低	将染、颜料研磨成细粉后，不加处理直接用于着色	脲醛 酚醛 蜜胺	磨压法 工业部件 一般成形品	按照配方将染、颜料及其他组分与粉状树脂由球磨机粉碎混合
分散型干粉末（色粉）	较易处理，分散较好，有飞散污染，成本低	对着色剂进行表面处理，成为干粉末状（与树脂混合后，由转鼓进行简单混合搅拌，即对粒料表面作色）	大多数热塑料树脂（硬 PVC、PS、ABS、PC 等）	挤出及注射，管、薄膜及一般成形品	操作及设备极为简单，热塑性树脂的着色多为此类型
糊状调色剂（色浆）	容易处理，分散好，无飞散，有污染，成本低	把浆料分散在增塑剂、预聚物等不挥发性有机液体中成糊状	软 PVC 丙烯酸树脂、聚酯、环氧树脂、聚氨酯等	压延、浇注、挤出、注塑、薄膜、人造革、模板、泡沫、电线、涂料等	对使用增塑剂的 PVC 或经过单体浇注过程最为适用
润性着色剂	容易处理，分散最好，飞散少，污染少，成本高	把染、颜料分散在增塑剂，分散剂等之中，充分润性化加工成粒粉状	PVC（软、硬）	压延、挤出、注塑、电线、薄膜、模板、瓦楞板	使用捏合机等混炼机，用于粉末配料
浓色母料（加强料）	最易处理，分散最好，无污染，无飞散，成本高	把着色剂以高浓度分散于树脂中，经混炼成片状，粒状或锭状	热塑性树脂，如软 PVC、PP、PE 等	挤出、压延、注射、吹膜、板、纤维管、电线、人造革	用相同牌号树脂进行稀释至所要求的浓度。使用时扣除其中所含树脂

12.4　应用及举例

（1）着色剂选用原则

选用着色剂应考虑以下因素：

① 色彩美艳，着色力大；

④ 分散性好，不凝集，能够均匀地分散于塑料中；

⑤ 耐热性好，在树脂加工温度和最高使用温度下有良好的热稳定性，不变色，不分解，而且能够长期耐热；

⑥ 光稳定性好，长期受日光照晒不褪色。

⑦ 耐溶剂性和化学稳定性好，与溶剂或含增塑剂的制品接触时，不会因溶出而迁移、串色，有良好的耐酸、耐碱性，与树脂中其他助剂不发生有害的化学反应；

⑧ 对塑料的加工性（如流动性、润滑性、印刷性、涂饰性等）和使用性能（如电性能、物理力学性能、耐老化性能等）无影响；

⑨ 无毒，无臭，价格低廉。

(2) 应用实例

一般而言，加入颜料有利于塑料制品的光稳定性，因为它能够对有害辐射光线起屏蔽作用，添加对光屏蔽作用的颜料尤为重要。常用塑料的有害波长见表2.7-134。

表 2.7-134　常用塑料的有害波长

塑料名称	有害波长/nm	塑料名称	有害波长/nm
聚乙烯	254	聚酰胺	254
聚丙烯	375	聚酯	280～360
聚氯乙烯	245	聚碳酸酯	254
聚苯乙烯	254	乙酸纤维素	254
聚甲基丙烯酸甲酯	254		

1) 着色剂在聚氯乙烯中的应用

① 着色剂形态　粉状颜料适用于硬PVC，将颜料与其他助剂直接与PVC树脂粉混合均匀，直接加工；糊状着色剂用于软PVC制品；着色母料（简称色母料）适用于配方中颜料加入量少的塑料制品，可保证着色的准确性、分散性，是常用方法。

② 颜料分散性　按PVC着色剂分散优劣顺序排列，润湿性着色剂 > 色母料 > 糊状着色剂 > 粉末着色剂。

（注意：PVC中增塑剂易引起颜料迁移，着色剂中的金属离子如锰、锌、铜、铁及氮离子、硫离子有促进PVC树脂的分解作用。）

基本配方见表2.7-135。

表 2.7-135　聚氯乙烯着色基本配方

组　成	用量/份
PVC树脂	100
碱式硫酸铅	1.50
碱式亚磷酸铅	3.00
硬脂酸铅	1.00
硬脂酸钡	0.50
酞菁绿	0.20
白油/mL	0.50

③ 着色稳定性要求　对着色聚氯乙烯色泽稳定性的要求，随着用途不同，差别很大。

a) 压延　压延薄膜需要在180～220℃下加工，可产生较大的热应力。因此既要求耐迁移性，又特别要求具有较高“色泽-温度-时间稳定性”，还要求颜料容易分散（难分散的颜料在塑料中经过多次压延后，导致薄膜的色泽变深）。

户外用聚氯乙烯薄膜需用坚牢度高的颜料，常用无机颜料如镍-铬-钛黄、氧化铬绿、钴绿和镉红；有机颜料主要是缩合偶氮颜料、单偶氮化合物（黄、红、棕）、异吲哚颜料（包括卤化物）、喹啉并邻羧基苯乙酮、酞菁蓝和酞菁绿。

b) 挤出和注塑　在挤出和注塑加工中，稳定剂对颜料的影响很大，应根据稳定剂类型选用相应的着色颜料。室内使用的轻型异形材，如电缆导管、嵌缝条、窗帘导轨等，可用低至中等坚牢度的颜料，主要色泽为白色、灰色和灰棕色；用于窗户或贴面的重负荷异形材和板材，则要求使用高级颜料，如高稳定化钛白粉（金红石型）、镍-铬-铬黄以及高级有机颜料、酞菁蓝和酞菁绿、缩合偶氮颜料。无机颜料用量为3%～5%，有机颜料用量为0.5%～1%。

c) 涂覆、浇注、浸渍　采用涂覆、浇注、浸渍技术生产人造革，蓬布和玩具时，几乎全用色浆进行着色。除耐光牢度外，最重要的要求是迁移性质、耐汗性和耐唾液性能（对玩具）。

2) 着色剂在聚烯烃中的应用　聚烯烃是用途广泛的通用塑料，主要产品有高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯。聚烯烃的着色相对较容易，但是还需考虑到下列几个因素：①热氧化问题；②热稳定性问题；③颜料对制品的收缩率影响等。常用的聚烯烃颜料有钛白粉、镉系颜料、铁红、群青、钴蓝、炭黑等无机颜料和双偶氮及缩合偶氮、酞菁、喹吖啶酮等有机颜料。在有机颜料中，酞菁蓝和酞菁绿稳定性最好，主要用于大型注射成形制品（如瓶、箱），但酞菁颜料会加速高密度聚乙烯的结晶过程（起成核剂作用），导致注射制品的纵向和横向产生应力，产品尺寸稳定性降低。

3) 着色剂在聚甲醛中的应用　聚甲醛有均聚和共聚两种结构。聚甲醛分子中的—C—O—链的键能比—C—容易发生降解。着色剂的加入，对聚甲醛的解聚速度、热分解温度均有影响，一般着色剂加入后，聚甲醛热分解温度大约下降10～20℃。着色剂用量越大，分解速度越高。着色剂在聚甲醛中用量的限度见表2.7-136。

表 2.7-136　着色剂在聚甲醛中的用量

着色剂	用量/%	着色剂	用量/%
钛白（金红石型）	0.4	钴紫	0.1
钛白（锐钛型）	0.07	酞菁蓝（一般用）	0.04
镉黄	0.2	酞菁蓝（专用）	0.1
镉橙	0.3	酞菁绿	0.03
镉红	0.4	炭黑（槽法）	0.04
铁红	0.3	炭黑（炉法）	0.3
硫化汞	0.2		

12.5　使用建议

12.5.1　着色剂的毒性

表2.7-137为常用着色剂的毒性数据。

表 2.7-137　常用着色剂的毒性数据

名称	$LD_{50}/mg \cdot kg^{-1}$	名称	$LD_{50}/mg \cdot kg^{-1}$
炭黑（槽法）	无毒	钛白	无毒
镉磺	5～50	铬酸铅	400
铬磺	50～500	酞菁蓝	50～15 000
普蓝	0.5～5	酞菁绿	50～15 000
钼橙	50～500	氧化镉黄	27
群青	>5 000	永固红 2B	>5 000
锑白（Sb_2O_3）	>2 000	硒镉红	>5 000
铅丹（Pb_2O_3）	220		

12.5.2　着色剂试验（见12.2）

12.5.3　影响着色稳定性的因素

1) 热　热是影响塑料着色稳定性的重要因素，高热会导致制品褪色、变色。①有些颜料受热作用，发生晶型转换，颜色改变。如酞菁蓝在常温下为α晶型，呈蓝色，但加热到160～200℃，或在芳香溶剂存在下转变为β晶型，绿色加重。②颜料受热脱结晶水而变色。③颜料受热脱卤素而变色。④PVC及其共聚物受热作用放出的HCl与着色剂作用而变色。⑤某些颜料受热与树脂相溶而变色。⑥铅铬黄、铬银

朱受热时发红光，冷却时发黄光。⑦含硫着色剂与铅、镉皂及有机锡稳定剂等作用变黑。

2）化学作用　除上述②、③、④、⑥、⑦等化学作用外，有些着色剂特别是染料对酸、碱的反应犹如指示剂作用。即在环境及介质中的酸性气体（HCl、SO_2、NO_2、H_2S等）、酸、碱会引起着色剂变色甚至褪色。

还原染料受还原剂的作用，也会发生变色；有些含重金属的浅色颜料，由于吸收大气中的硫化物而变黄。

3）树脂本身颜色变化　由于聚合物老化过程颜色加深，使着色制品颜色变暗。

4）树脂中杂质和其他助剂　着色剂和树脂中微量杂质（催化剂残余物）或其他添加剂如氧化剂也可能导致着色剂反应而变色。

5）紫外线　着色制品在自然环境中的气候老化，一般颜色变化十分明显，即在紫外线作用下，着色制品发生热、光、氧、水等老化，导致色泽变化。

12.6 着色剂分述

12.6.1 无机颜料

（1）白色颜料

1）二氧化钛（TiO_2）　又名钛白粉，由硫酸法或氯化法生产，有锐钛型（R）型和金红石（A）两种晶型，性能比较见表2.7-138。

表 2.7-138　R型和A型钛白粉性能比较

性　能	R型	A型
晶体结构	钛和氧原子紧密	较松散
密度/$g\cdot cm^{-3}$	4.26	3.84
折射率/%	2.70	2.55
遮盖力/g	比A型约高30%	较低
光稳定性	较稳定	稳定性差
紫外线吸收力	吸收力强	小

市售各品级钛白粉，大部分是经过铝、硅和锌等氢氧化物沉淀处理以提高遮盖力，耐候性，抗褪色性等。

钛白粉可与大多数颜料配合使用，但不能与有机染料、钴蓝、硫化镉等同用，否则会使这些颜料在光作用下褪色。

国内钛白粉的技术标准为GB/T 1706—93，各种牌号性能见表2.7-139。

表 2.7-139　国内企业钛白粉产品技术指标

型　号	白度/% ≥	消失力 ≥	分散性/μm ≤	TiO_2含量/% ≥	水含量/% ≤	电阻率/Ω·cm ≥	pH值	吸油值/$g\cdot(100\ g)^{-1}$ ≤	筛余物(0.045 mm)/% ≤
A-103	97.3	128	16	98.0	0.40	3 000	6~8	27	0.04
A-PR	94.0	135	16	94.5	0.65	3 000	6~8	27	0.1
R-215	96.5	170	12	92.5	0.75	9 000	6~8	24	0.03

2）其他白色颜料　锌钡白（立德粉），遮盖力不如钛白粉，高于锌白、铝白和锑白，耐热性良好，是硫酸钡与硫酸锌的混合物，标准产品硫酸锌含量为29.4%，随着硫酸锌含量提高，遮盖力提高，耐光性也有改善。缺点是耐候性差，长期曝晒有泛黄现象。锌白（氧化锌），碱性颜料，可中和聚合物中酸性降解产物，着色力低，但耐光性、耐溶剂性优，可用作聚烯烃和聚氯乙烯等塑料的光稳定剂。锑白（三氧化二锑），遮盖力接近锌钡白，有阻燃性，和卤素有协同作用，耐光性、耐热性良好，耐候性高于锌钡白。

（2）黄色颜料

1）镉黄（CdS）　又名硫化镉，不溶于水、碱、有机溶剂和油类，微溶于5%稀盐酸，溶于浓酸、稀硝酸及沸腾稀硫酸。着色力较强，耐光、耐候性优良，不迁移，不渗色。因其不活泼而在着色制品中是安全的，可作为几乎所有塑料的黄色着色剂。颜色鲜艳，耐溶剂性、耐水性及耐碱性好，但不耐酸，着色力和遮盖力不太高，可用于户外制品。由于耐酸性较差，不宜用于PVC着色，也不应与含铅的助剂并用，属有毒颜料。

国内标准为HG 2351—91，国际标准ISO 4620—86。

2）铬黄（$PbCrO_4$）　又名铬酸铅，为铬酸铅或碱式铬酸铅与硫酸铅等不活性盐的混合晶体。颜色鲜明，着色力与遮盖力较强，耐水、耐溶剂性、耐热性、耐光性、耐迁移性均较好。但对碱敏感，有毒，遇硫化物可发生化学反应生成黑色硫化物（硫化铅），使用时应避免与含硫着色剂并用。铬黄有从淡黄到橙黄色的多种色相，通常将其分成柠檬黄、浅铬黄、中铬黄、深铬黄、橘铬黄等五种颜色。

铬黄为不透明无机颜料，着色力及遮蔽力强，耐水性和耐溶剂性优良，但耐碱性差，耐光性和耐热性中等，可作为塑料用黄色着色剂。多用于聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯酸树脂等热塑性塑料，也可用于酚醛树脂、环氧树脂、氨基树脂、不饱和聚酯等热固性塑料，但色泽发暗。

铬黄国内标准为GB 3184—1982，国际标准ISO 3711—85。

（3）红色颜料

1）铬红（$PbCrO_4\cdot PbMoO_4\cdot PbSO_4$）　橘红色粉末，是铬酸铅和钼酸铅以及硫酸铅的混合物，颜色鲜明，具有良好的耐光性，着色力强，热稳定性好，耐稀酸，对碱敏感，有毒，遇硫化氢生成黑色硫化铅。可作为塑料用红色着色剂，适用于聚氯乙烯、聚苯乙烯、环氧树脂、纤维素树脂等，不适宜于高密度聚乙烯和聚丙烯。耐光性较低，可通过表面处理改善。

铬红国内标准目前为企业标准沪QHG-14-023—83；国际标准ISO-3711—1976。

2）镉红（CdS·CdSe）　又名硒红，色泽鲜艳，遮盖力强，耐热性、耐候性和分散性等都很好；镉红中CdSe含量越高，红光越强，颜色越深；不溶于水、碱、有机溶剂和油类，微溶于5%稀盐酸，溶于浓酸、稀硝酸及沸腾稀硫酸；镉红活性小，在着色制品中是安全的，但仍属有毒颜料。

镉红可作为塑料和橡胶及陶瓷、玻璃、涂料等的红色着色剂，特别适合耐热制品，可用于聚氯乙稀、聚烯烃、聚苯乙烯、ABS树脂、丙烯酸树脂、尼龙、聚碳酸酯、纤维素树脂、环氧树脂等几乎所有的塑料品种，但不适用于透明制品，与硫酸钡混合使用可适当降低成本。不能与含铅助剂并用，与铅作用生成黑色的硫化铅。

国内标准为HG 2351—92；国际标准ISO 4620—86。

3）氧化铁红（Fe_2O_3）　又名铁丹、铁朱、铁氧红、锈红、批荡红，一般为红色粉末，有天然产品和人工合成两种。天然产品主要取自赤铁矿的加工物，含杂质多；合成法产品的纯度较高，粒径均匀，适宜作塑料着色剂使用。因制法和纯度不同，产品颜色从红黄色到暗红不等；其相对密度5.1~5.2，不溶于水、油和各种有机溶剂；能吸收紫外线，

耐光性尤佳。

氧化铁红可作为塑料和橡胶用红色着色剂，价格低廉，遮盖力强，着色力大，具有优良的耐光性、耐热性、耐溶剂性、耐水洗和耐酸碱性。适合聚烯烃、ABS树脂、尼龙、聚苯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂等多种塑料，在聚氯乙烯中也可使用。但本品有促进聚氯乙烯分解的副作用，一般不用于电缆料，多用于人造革中，可以单独使用，也可以拼色。无毒，可用于食品包装材料中。

氧化铁的国内标准为GB1863—89；国际标准ISO1248—74。

(4) 蓝色颜料

1) 群青（$Na_7Si_6S_2O_{24}$） 又名佛青、云青、石头青、洋蓝，是硅酸铝的含硫复合物，颜色鲜明，耐热性、耐光性均优良，分散性能亦好。不溶于水和有机溶剂，耐大多化学药品，耐碱，但不耐酸，透明性较好。无毒，可用于与食品接触的塑料制品着色。缺点是着色力和遮光性较差，与含铅化合物作用可生成黑色硫化铅。

它有增白和调色的作用，可清除白色制品中的黄色色光，在灰、黑等色中掺入群青，可使颜色有柔和光泽。常在乳白色薄膜中添加1%（对钛白含量而言）群青，以增加白度。群青适用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯酸树脂、ABS树脂、尼龙、聚碳酸酯、酚醛树脂、氨基树脂、不饱和聚酯等各种塑料，在聚氯乙烯中，助剂中含铅化合物慎用（或用酞菁蓝代替）。

国内参考标准为QMG 301—81；国际标准ISO 788—74。

2) 钴蓝（$CoO\cdot nAl_2O_3$）又名上蓝，浅蓝色或深蓝色粉末，平均粒径0.2~1 μm，相对密度3.4~3.7，具有优良的耐热性、耐光性和耐化学药品性，耐酸、耐碱、耐油性均好，具有良好的分散性能，无毒。可作为塑料用蓝色着色剂，适用于各种热塑性塑料和热固性塑料，但着色力较低，价格较高，应用受到限制。

国内参考标准QJ/HY02.08—90。

3) 铁蓝 {$K_xFe_y[Fe(CN)_6]_2\cdot nH_2O$ 或 $(NH_4)_xFe_y[Fe(CN)_6]_2\cdot nH_2O$ 或} 又名普鲁士蓝、华蓝、密罗里蓝、铁蔚蓝，为平均粒径0.2 μm、相对密度1.8~1.9的深蓝色粉末，因成分不同，产品色彩不一。在120℃时稳定，在较高温度下变暗，一般在170℃以上失水分解或燃烧放出氨和氢氰酸。不溶于水、乙醇和乙醚，对稀酸稳定，但浓酸和稀碱类能使其分解出氢化氰气体。

铁蓝可作为塑料用蓝色着色剂，着色力强．透明性好，并有增白作用。但因耐热性较差，受热时着色力下降，适用低温加工和使用的制品。

国内标准GB1860—88；国际标准ISO2495—83。

(5) 绿色颜料

1) 钴绿（Al-Co-Zn-Cr）又名绿色素，耐高温，着色力强，不溶于水和有机溶剂。可用于各种热塑性和热固性塑料的着色，主要用于不透明塑料制品，但着色性小，色泽不鲜艳，价格也较高，故应用有限。

国内目前仅有参考标准QJ/HY02.08—90。

2) 氧化铬绿（Cr_2O_3）又名橄榄绿，为平均粒径0.3~1 μm、相对密度4.9~5.2的绿色粉末，不溶于水，难溶于酸，具有优良的耐热性、耐光性、耐酸碱性，耐溶剂性好，且无毒。可作为各种热塑性塑料和热固性塑料不透明制品的绿色着色剂，但着色性小，色泽不鲜艳，价格也较高，应用有限。

应注意铬的硬度较大，在注塑、挤出等加工时易对加工设备如螺杆，模具等引起磨损。

国内标准HG2—67。

(6) 黑色颜料

1) 炭黑 着色炭黑可带有不同的有机基团，如羧基、内酯、酚、乳醇等。作为着色剂的粒度越小，则反射率越低，色泽越深；炭黑有很高的紫外线吸收能力，用作黑色电线、电缆的护套，着色效果特别显著，炭黑还能吸收烯烃塑料加工时放出的酸。但炭黑由于粒度太细，分散有困难，一般制成母料。

2) 灯黑 碳质颜料之一，但灰分含量较高，着色力较低。

3) 氧化铁黑颜料 二价和三价铁氧化物，热稳定性较差，用途受到限制。

12.6.2 有机颜料和染料

常用有机颜料和染料见表2.7-140；表2.7-141为塑料使用的主要无机颜料的性能。

表2.7-140 塑料使用的主要无机颜料的性能①

毒性	颜料名称	基本结构	色料索引（C.I.）通用名	性能			主要用途					备注②	
				耐热性	耐候性	耐迁移性	PVC	LDPE	HDPE	PP	PS	PL	FDA
无毒颜料	钛白	TiO_2	White 6	E	E	E	0	0	0	0	0	0	0
	钛黄	$NiO\cdot Sb_2O_3\cdot 20TiO_2$	Yellow 53	E	E	E	0	0	0	0	0	0	
	铬钛黄	$Cr_2O_3\cdot Sb_2O_3\cdot 20TiO_2$	Brown 24	E	E	E	0	0	0	0	0	0	
	铁黄	$Fe_2O_3\cdot nH_2O$	Yellow 42	E	E	E	0					0	
	铁酸锌颜料	$ZnO\cdot Fe_2O_3$	Brown 11	E	E	E	0	0	0	0	0	0	
	铁红	Fe_2O_3	Red 101	E	E	E	0	0	0	0	0	0	
	群青	$Na_{6\sim8}AlSi_6O_{24}S_{2\sim4}$	Blue 29	E	E	E	0	0	0	0	0	0	0
	钴蓝	$CoO\cdot Al_2O_3$	Blue 28	E	E	E	0	0	0	0	0	0	0
	铬绿	Cr_2O_3	Green 17	E	E	E	0	0	0	0	0	0	0
	尖晶石绿	Ti-Ni-Co-Zn 氧化物	Green 19	E	E	E	0	0	0	0	0	0	
有毒重金属颜料	铬黄	$nPbCrO_4\cdot PbSO_4$	Yellow 34	P	G	E	0						
	橘铬黄	$PbCrO_4\cdot PbO$	Orange 21	P	G	E	0						
	钼红	$25PbCrO_4\cdot 4PbMoO_4\cdot PbSO_4$	Red 104	P	G	E	0						
	镉黄	$CdS\cdot nZnS$	Yellow 34	G	E	E			0	0	0	0	
	镉橙	$CdS\cdot nCdSe$	Orange 20	G	E	E			0	0	0	0	
	镉红	$CdSe\cdot nCdS$	Red 108	G	E	E			0	0	0	0	

① E—优；G—良；P—差。

② 指批准用于无毒制品的法规和有关规定，PL为日本聚烯烃协议会的规定；FDA是美国食品和药物管理局规定。

表 2.7-141　塑料常用有机颜料和染料

颜色	名称	染料索引号（C.I.）	性能：耐酸性	耐碱性	耐氧化性	耐还原性	耐水性	耐溶剂性	耐热性	耐光性	着色力	适用性：酚醛	氨基	聚酯	聚氨酯	聚酰胺	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯	聚丙烯	聚氯乙烯	丙烯酸树脂	聚苯乙烯	ABS	纤维素树脂	氟树脂	聚甲醛	硅树脂	环氧树脂	聚碳酸酯
白	钛白	77891	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	锌白	77947	×	○	△	△	○	○	○	○	△	○	○	×		×	○	○		×	○	○	○					○	○
	锌钡白	77115	△	△	○	○	○	○	○	○	△										○	○							○
黑	炭黑	77265	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△
	苯胺黑	50440	△	△	○	×	○	○	△	○	△	○	○	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△
黄	铬黄	77600	○	×	△	×	○	○	△	△	○	○	○	○	×	×	△	×	×	○	○	○	×	○	×	×	×	○	×
	镉黄	77199	×	○	○	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△
	铁黄	77492	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×	△	△	×	×	△	×	×	×	×	×
	耐晒黄	11680 等	○	○	△	△	○	△	△	○	○	○	○	△		×	×	×	×	×	△	△	×	△	×	×	×	×	×
	联苯胺黄	21090 等	○	○	△	△	○	△	△	△	○	△	○	△		×	△	△	△	△	○	○	△	○	×	×	×	○	×
	异吲哚满酮黄		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	油溶性黄（偶氮染料）	12700	○	△	○	○	△	×	△	×	○					×	×	×	×	×	○	○	△	△					
	喹啉黄（染料）		○	○	○	○	○	×	○	×	○					○	×	×	×	×	○	○	○	△					
橙	联苯胺橙	21110	○	○	△	△	○	△	△	△	○	△	○	△		×	△	△	△	△	○	○	△	○	×	×	×	○	×
	还原艳橙 GR	71105	○	○	○	×	○	○	○	○	○					×	○	○	○	○	○	○	○	○		○			○
	油溶性橙（偶氮染料）		○	×	○	○	×	×	△	×	○					×	×	×	×	×	○	○	△						×
蓝	群青	77007	×	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	△	○	△	○
	铁蓝	77510	×	×	○	×	×	○	○	○	○	○	○	○	×	×				×	○	○	△					○	
	钴蓝	77346	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	酞菁蓝	74160	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○		○	○	○	○	○	○		○	△	△		○	○
	士林蓝	69800	○	○	○	△	○	△	△	○	×				○	×	○	○	○	○	○	○	△	△					
紫	锰紫	77742	○	×	×	×	△	○	○	○	△		○				○	○	○	△		△	△						
	钴紫	77350	×	×	×	×	○	○	○	○	△	○	○	△			△	○	○	○					○				○
	蒽醌紫类	11360	○	○	○	×	○		○	○	○					△	×	×	△	△	○	○	○	×		○			○

续表 2.7-141

颜色	名称	染料索引号（C.I.）	性能									适用性																	
			耐酸性	耐碱性	耐氧化性	耐还原性	耐水性	耐溶剂性	耐热性	耐光性	着色力	酚醛	氨基	聚酯	聚氨酯	聚酰胺	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯	聚丙烯	聚氯乙烯	丙烯酸树脂	聚苯乙烯	ABS	纤维素树脂	氟树脂	聚甲醛	硅树脂	环氧树脂	聚碳酸酯
红	镉红	77202	×	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○
	铁红	77491	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	△	○	○	○
	喹吖啶酮红		△	○	○	○	○	○	△	○	○		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△				○	○
	联苯胺红	21120	○	△	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△	○	×	△			△	△	△	△	○	×	×	×	○	
	永固红 FSR	15865	○	△	○	○	○	○	△	△	○					×	○	△	△	○	△	△							
	金光红 C	15585	△	△	△	×	○	○	△	△	○	○	○	△		×	△	×	×	○	○	△	×	△	×	△	×	△	×
	立索尔宝红	15850	○	△	○	○	○	○	△	△	○	○	○				△			△									
	硫靛红	73360	○	○	○	×	○	△	○	△	○	○	○	△	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○		○	×
	苝红	71140	○	○	○	×	○	○	○	○	○				○	×	○	○	○	○	○	○	○	○		○			○
	油溶性红（偶氮染料）	26105	○	○	○	○	○	×	△	△	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	△	×		△			×
绿	氧化铬绿	77288	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○					○	○	○	○	○	○	△	○	○	○
	酞菁绿	74260	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△		○	○
其他	铝粉（银粉）	77000	×	×	△	×	○	○	○	○	○					△	○	○	○	○	○	○	○			△			△
	黄铜粉（金粉）		×	×	△	×	○	○	△	○	△						○	△		△		△	△						

注：1. “性能”栏内符号含义

{耐酸性（无机酸）、耐碱性（强碱）、耐氧化性（过氧化氢）、耐还原性（雕白粉）} 中，变化者×，稍有变化者△，不变化者○；

{耐水性（沸水）、耐溶剂性（苯）} 中溶解×，稍有溶解△，不溶解○；

耐光性（Blue Scale）3级以下×，6级以下△，6级以上○；

耐热性（150℃，30 min）中，变化者×，稍有变化者△，不变化者○；着色力 大○，中等△，差×；

2. “适用性”栏内符号含义 ○适用，△可用，×不适用。

12.6.3 特殊颜料

(1) 金属颜料

最常用的金属颜料是银粉和金粉，其次还有不常用的锌粉、铅粉、不锈钢粉等。几乎所有的金属粉颜料均由金属或合金组成，并具有金属的色相和光泽，因此许多金属颜料用作装饰性制品。使金属粉颜料产生良好金属效应的首要条件是塑料要有一定透明性，即透明性塑料能使配入其中的金属粉从塑料内部发挥反光作用，透明性差的塑料以及会使透明性下降的助剂都会使反光作用下降。其次在塑料成形时，要使金属粉取向排列。金属粉颜料的用量较多，一般加入量为塑料的1%~2%。银粉实际上是铝粉，由于表面能强烈地反映包括蓝色光在内的整个可见光谱，因此，可产生很亮的蓝至白镜面反射光。所谓金粉实际上是铜粉和青铜粉（铜锌合金粉），其着色效果也因颗粒粗细不同而异。粗粒径50~100 μm，所着色的塑料呈明亮金色；细粒径10~20 μm，可使色调及感觉如绸缎的光泽。但铜元素易使聚丙烯降解，故不宜用于聚丙烯。

我国银粉的国家标准GB2083—80；国际标准ISO1247—74。国内金粉的参考标准为Q/HG15—81。

(2) 珠光颜料

1) 银白类云母钛珠光颜料　多种具有不同二氧化钛遮盖率及粒径大小的银白珠光颜料供选择，粒径大的具有金属般闪烁效果，粒径小的则能发出缎子般的柔和光泽。

2) 彩虹类云母珠光颜料　在微小的云母晶片上控制TiO_2的涂层厚度可获得干涉色，这是一般颜料所不能赋予的，色彩随观察角度的不同发生变化。

3) 着色类云母钛珠光颜料　通过增加一层金属氧化物——三氧化二铁，同干扰层混合获得金色，或通过控制三氧化二铁的厚度使非金属颜料产生金属光泽。

(3) 荧光颜料

可以发出荧光的颜料分为无机荧光颜料与有机荧光颜料。用荧光颜料着色的物品光彩鲜艳，早已应用在包装材料、装饰品、图片、特殊标志及广告中。

1) 无机荧光颜料　某些金属，如锌、钙、锶的硫化物经特殊处理后，能够吸收日光或人造光能并储存，而在黑暗处又重新释放出储存的光能。无机荧光颜料中，如ZnS-Cu为绿色、ZnS-Ag为紫色、ZnS-Mn为黄色、ZnS-Bi为红色。

2) 有机荧光颜料　有机荧光染、颜料除了选择性吸收一部分可见光外，还吸收一部分紫外光线，并将它转变为一定波长的可见光释放出来。荧光颜料除反射可见光外，还反射一部分荧光，因此两者的叠加具有很高的光亮度，比普通染、颜料具有更高的反射光强度。

13 生物抑制剂

13.1 分类及特点

从化学结构上看，适用于塑料的生物抑制剂主要有酚类化合物、有机金属化合物、含氮有机物、含卤有机物、含硫有机物等。但这种分类很不严谨，往往同一化合物可归属为不同的类别。

1) 有机金属化合物　有机金属化合物生物抑制剂的品种较多，不同金属显示抑制微生物的能力也不同，根据其对霉菌的抑制能力，大致顺序为：Ag > Hg > Pb > Cu > Ni > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg。最常用的是有机汞、有机锡和有机铜化合物。

2) 酚类化合物　这类化合物包括苯酚衍生物、卤代酚衍生物和醌类等，其中卤代酚是最有效的生物抑制剂，应用最多，主要用于增塑PVC。

3) 氮化合物　主要包括苯胺衍生物、硝基化合物、含氮杂环化合物、季铵盐等。

4) 其他　有机硫化物、有机卤化物、有机磷化物和有机砷化物等。

13.2 应用及举例

13.2.1 生物抑制剂的要求

1) 对侵蚀塑料的各种霉菌都具有极高的杀灭能力，用量少，适用范围广，效力持久；

2) 对人、畜无毒，对皮肤和眼睛无刺激作用；

3) 不影响塑料制品的物理性能和力学性能；

4) 本身的稳定性高，有良好的耐热、耐光和耐化学性，升华性小，不易被水、油或溶剂抽出；

5) 与树脂和其他助剂的相容性好，不发生有害的化学反应；

6) 无臭，色淡，不污染；

7) 使用方便，价格低廉。

13.2.2 实例

生物抑制剂品种不同，对微生物的杀灭作用也不同，应根据制品的使用环境合理选用。例如，含有银离子的沸石，由金属离子置换沸石中的钠离子而得，对大肠菌、霉菌、葡萄球菌、绿球菌等作用较明显；一般硝酸银、碘化银、磺胺嘧啶银等阴离子与硅酸钙、磷酸氰钙、羟基磷灰石、磷酸钙等陶瓷材料制成银陶瓷粉，加入树脂中，耐热温度一般可达270℃以上，可用于以下制品抗菌：①日常用具类，如水桶、牙刷、食品托盘、拖鞋、鞋垫、饭盒等；②包装材料类，如塑料袋、保鲜膜、中空容器、化妆品瓶；③家电用品，如电话机、冰箱、计算机键盘、净化器等；④其他，如塑料玩具、钢琴键盘等。

1) 抗菌型聚乙烯拖鞋配方见表2.7-142。

表2.7-142　抗菌型聚乙烯拖鞋配方

组　成	用量/份	组　成	用量/份
LDPE (MFI = 2)	70	BaSt	0.5
EVA	30	HSt	0.5
银离子抗菌粉	0.5	轻质 $CaCO_3$	6
AC发泡剂	4	氧化锌	1
DCP交联剂	0.7		

采用双辊塑炼机，辊温105~110℃，混炼时间10~15 min；层压机模具温度为165~175℃，模压压力20 MPa，模压时间8~10 min。

2) 防霉聚氯乙烯配方见表2.7-143。

表2.7-143　防霉聚氯乙烯配方

组　成	用量/份	组　成	用量/份
PVC树脂	100	对氯间二苯酚	2
增塑剂	50	稳定剂	2

上述配方主要用于制造软质、半硬质PVC膜，板，人造革等。

13.3 使用建议

13.3.1 生物抑制剂的毒性

生物抑制剂对微生物有毒，故在许多情况下，对人类也有一定的毒性。使用时需要区分的是其活性组分的毒性和含活性组分的制剂毒性两种不同情况。而且最终制品中生物抑制剂的含量，要严加控制，以免受到潜在伤害。与人体皮肤长期直接接触、与饮用水或食品等接触的制品，一般不应使用生物抑制剂，尤其是用于或可能用于儿童（特别是婴儿）的制品。

13.3.2　生物抑制剂试验

（1）有关测试标准

1）ISO 846—1978（E）　测定在霉菌和细菌作用下的塑料行为。

2）ASTM G21—70（D1924—70）　测定合成高分子材料抗霉菌的能力。

3）ASTM G22—76（1980年重订）　测定塑料对细菌的抵抗力。

4）ASTM D876—71（1975年版）　管材（第63~70节，霉菌敏感性）。

5）国内对生物降解抑制剂防霉能力的测定常按GB2423-16—90（电子电工产品基本环境试验规程试验）：长霉的方法进行。

（2）试验方法（生物侵蚀法）

塑料试样生物降解评价试验方法有三种：

1）待测试样处于水平或垂直位置进行细菌或霉菌的接种，这时试验生物体仅与待试材料接触；

2）除待测试样外，还为接种菌体提供足够的营养物；

3）通过土壤埋藏试验或在潮湿或含水的条件下考核待试样材料的抗生物侵蚀性。

方法①和②所采用的菌体通常是已知确定的细菌或霉菌，也可采用从变质材料中分离出来的菌体（类别大致确定）。抗生物侵蚀试验可与单一菌种接触，也可在与“混合培养物（若干单一菌种混合而成）”接触下进行；或从变质材料上提取获得的混合体。

利用上述菌种进行试验，通常就可以评价一种生物抑制剂在某一待测材料中的特性。对试样中生物抑制剂的行为特性考核的结果，除可提供生物抑制剂本身较完整的活性谱外，还能对可获得的防护能力做出估价。

（3）效果评价

生物降解结果的评价方法有如下四种。

1）试样外观的目测　观察试样生长过快情况及样品周围无生长过快区的情况，试样的色变及其表面特征的变化等。

2）物理试验　试样的重量、抗张强度和电性能等物理参数变化情况的测定。

3）试样表面微生物代谢物的监测　可通过氧吸收试验进行监测。

4）测定对霉菌发育的最小抑制浓度（MIC）和最小杀菌浓度（MBC），单位均为mg/kg或mg/L。在比较不同生物抑制能力时，应以值小者为佳。

5）测定抗菌率　抗菌率为生物抑制剂在用量和试验条件一定时，抑制和杀死霉菌的最大百分率，通常用下式表示：

$$抗菌率=\frac{N_a-N_b}{N_a}\times 100\%$$

式中，N_a为实验前的细菌数，常以cfn（菌株数）/cm^{2}或cfn/L表示；N_b为实验后的细菌数，单位同上。

根据GB2423-16—90，生物抑制剂的防霉能力分为0、1、2、3四个等级。0级为不长霉，即使放大50倍也看不见霉菌；1级为肉眼看不见长霉，但在显微镜下能清晰地看见长霉；2级为明显地长霉，但长霉面积小于25%试样面积；3级为长霉面积占试样面积的25%~50%。在加入生物抑制剂后，按照规定的试验条件试验，若试样的防霉等级为0级或1级，表明防霉效果明显。

13.4　生物抑制剂分述

各种生物抑制剂的名称、结构和性能见表2.7-144。

此外，近年纳米材料作为生物抑制剂在抗菌塑料中得到应用。有报道通过适当处理方法，将纳米TiO_2均匀分散在聚乙烯塑料薄膜中，得到的抗菌塑料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌黑色变种都具有很强的抗菌能力，因此作为食品包装材料应用广泛。各种具有杀菌、抑菌的纳米材料也可用于其他塑料，制备抗菌塑料制品。

表2.7-144　常用生物抑制剂的结构与性能

化学名称（简称）	结构式	外观	相对密度	熔点/℃	特性
酚类 对氯间二苯酚（防霉剂PC）	[structure] HO, OH, Cl	白色或浅黄色粉末	1.4	130	表观密度0.54，溶于多种有机溶剂，低毒
2，2′-硫代双（4，6-二氯苯酚）	[structure] OH, Cl, Cl —S—S— HO, Cl, Cl	白色结晶粉末		180	无臭，有毒，不溶于水
2，2′-亚甲基双（3，4，6-三氯苯酚）	[structure] OH, Cl, Cl, Cl —CH$_2$—CH$_2$— HO, Cl, Cl, Cl	白色粉末		164	无臭，低毒，溶于丙酮、醇、醚，用于纤维素塑料
五氯苯酚（PCP）	[structure] OH, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl	白色结晶粉末	1.978	190	溶于丙酮、乙醇、苯，中等毒性，对设备有腐蚀，用于木粉填充酚醛、纤维素塑料（0.1%~0.5%）

续表 2.7-144

化学名称（简称）	结构式	外观	相对密度	熔点/℃	特性
五氯苯酚钠（PCP-Na）	ONa, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl	白色或浅灰色结晶粉末	1.978	190	溶于丙酮、乙醇，低毒，用于PVC（0.2%～0.4%）
五氯苯酚月桂酸酯	Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, —O—$COC_{11}H_{23}$	褐色油状黏稠液	1.28		疏水，防雾好，用于木粉填充的酚醛、PVC海底电缆（0.5%～1%）
4-溴-2，5-二氯苯酚（DP）	Cl, Br—, —OH, Cl	白色或浅灰色结晶粉末		71	溶于丙酮、乙醇、苯、氯仿，低毒，高效
2，4-二硝基苯酚	O_2N—, —OH, NO_2	无色结晶粉末		113	加热会升华，溶于乙醚、氯仿，中等毒性（2%）
邻苯基苯酚	HO	白色结晶粉末			无臭，其钠盐溶于水，本品溶于乙醇、丙酮，中等毒性，用于薄膜制品
4-氯-2-苯基苯酚	HO, Cl	无色或浅黄色黏稠液体	1.23	162～178	用量2%～4%
醌类 四氯对醌	Cl, Cl, O=, =O, Cl, Cl				
胺类 水杨酸苯胺（防霉胺）	HO, O, H, —C—N—	粉红色粉末	1.22	136	杀菌力强，溶于乙醇、丙酮，无臭，有毒（7%～8%）
N-（β，β'-二氯乙烯基）水杨酸酰胺（A26）	$ClCH_2CH_2$, HO, O, H, —C—N—H, $ClCH_2CH_2$			188	杀菌强，毒性小，无臭，溶于丙酮、乙醇

续表 2.7-144

化学名称（简称）	结构式	外观	相对密度	熔点/℃	特性
N-（三氯甲基硫代）邻苯二甲酰胺（灭菌丹）	（结构式：邻苯二甲酰亚胺 N—S—CCl_3）	带棕色粉末		179	无毒，无刺激，热稳定性好，与树脂相容，可制透明制品
N-（氟二氯甲基硫代）邻苯二甲酰胺	（结构式：邻苯二甲酰亚胺 N—S—$CFCl_2$）	白色或浅黄色粉末		144	不溶于水（0.1%～0.5%）
N-（三氯甲基硫代）4-环已基-1，2-二甲酰亚胺（克菌丹）	（结构式：N—S—CCl_3）	白色或黄色粉末		162	溶于有机溶剂，热稳定性好，遇碱分解，可制得透明制品，低毒
醛及醇缩合反应物（EF02）		黄色或黄褐色透明液	1.15		溶于水、乙醚、乙二醇，用于树脂乳化液
有机金属化合物类 8-羟基喹啉铜（防霉剂）	（结构式：喹啉—O—Cu—O—喹啉）	黄绿色液	0.954		杀菌力高，与水相容，有颜色，不能用于浅色制品
双（三正丁基锡）氧化物（TBTO）	$(C_4H_9)_3Sn—O—Sn(C_4H_9)_3$	无色或浅黄色透明液	1.16	182	溶于有机溶剂，PVC 中用量 0.8%
双（三正丁基锡）硫代物	$(C_4H_9)_3Sn—S—Sn(C_4H_9)_3$	无色或浅黄色透明液	1.192	191	溶于有机溶剂，用量 0.6%～1.1%
三丁基锡氯化物	$(C_4H_9)_3Sn—Cl$	无色或浅黄色透明液	1.12	146	溶于有机溶剂，用量 0.6%～1.1%
三丁基锡氟化物	$(C_4H_9)_3Sn—F$	白色结晶粉末		250	溶于有机溶剂，有毒，用量 0.6%～1.1%

续表 2.7-144

化学名称（简称）	结构式	外观	相对密度	熔点/℃	特性
醋酸三丁基锡	$(C_4H_9)_3Sn-OCOCH_3$	白色针状结晶		81～87	溶于有机溶剂，不溶于水，用于0.5%～1.0%
环烷酸铜（2，3-二甲己环戊乙酸铜）	$[CH_2-CH_2,\ CH-CH,\ CH_2-CH_2\ \rangle CH-CH_2COO]_2Cu$	绿色固体			溶于有机溶剂，用量1%～2%
硝酸苯汞		白色鳞片结晶		180	杀菌好，有毒，高温分解易引起爆炸
杂环类5，6-二氯苯苯并噁唑酮（防霉剂D）	Cl, Cl, O, N-H, C=O	白色或米色粉末		188	溶于乙醇、香蕉水，分散性差，毒性低，浅色制品用量<1%
2-（4-噻唑基）苯并咪唑（涕必灵TB2）	H-N, N, S, N	浅黄色粉末	1.44	300	溶于甲乙醇、酸、碱，热稳定性好，不水解，用量0.1%～0.6%
苯并咪唑氨基甲酸酯（防霉剂BCM）		白色固体		179	酸性，溶于有机溶剂，低毒，适合于木质、棉纤维、填料的塑料
带咪唑基团和季胺基团的双胍类大分子化合物（SC-875）		黄棕色液			无毒、无刺激，难燃，中性，适合纤维填充的塑料
杂环类化合物（防霉剂DHA）		白色固体		109	溶于丙酮、热乙醇，对光、热稳定，无毒
10，10′-氧代二酚噁性吡（75#工业防霉剂）		黄褐色粉末		181	溶于氯仿、苯甲酸，在弱酸、弱碱中稳定，有毒，用量0.05%～0.2%
其他类2，2′-二羟基-5，5′-二氯代二苯基甲烷（菌霉净）	OH, OH, CH_2, Cl, Cl	棕色粉末	1.45	162	溶于丙酮、乙醇，挥发性低，防霉持久，不抽出，基本无毒
双苯基-（2′-氯苯基）-1-咪唑甲烷（三苯基甲醚）		白色结晶粉末		143	溶于无水乙醇、氯仿，对光不敏感

续表 2.7-144

化学名称（简称）	结　构　式	外观	相对密度	熔点/℃	特　　性
（不含汞、砷、铅）活性成分混合物（K_1）		浅灰色粉末		126	高效，热稳定，与树脂相容性好，低毒，对人眼黏膜有刺激
2，4-二氯-6-（邻-氯苯氨基）-均三氮苯（代灵）		白色结晶粉末	1.70	156	溶于有机溶剂
1，2-二臭-2，4-二氰基丁烷（休菌清）		白色结晶粉末		53	溶于甲苯，无刺激味
2，4，6-三氯-6（邻氨基苯剂）均三嗪	Cl, N, Cl, N, NH, NH_2				
1，3，5-三乙基六氢均三嗪	C_2H_5, N, H_5C_2—N, N—C_2H_5				

编写：卢秀萍（天津科技大学）

第8章 塑料母粒

1 填充母粒

填充母粒是母粒中开发最早的品种之一。1980年我国首先开发成功无规聚丙烯填充母粒，简称APP母粒。后来出现了以LDPE为载体、重质$CaCO_3$为填料核、钛酸酯为偶联剂或铝酸酯为偶联剂，也可是两者复合偶联剂为偶联层的第二代填充母粒，简称PEP母粒。以低相对分子质量聚乙烯(PEW)，经羧化处理得到羧化聚乙烯（CXPE)，用它处理$CaCO_3$可制得MPE母粒。在这三种填充母粒中，填料除碳酸钙外，还有用滑石粉、硅灰石、沉淀硫酸钡、玻璃微珠等填料或复合填料；还有采用复合载体树脂的，如聚乙烯和聚丙烯复合，或低密度聚乙烯与线型低密度聚乙烯复合，或高密度聚乙烯与低密度聚乙烯复合等。

1.1 填料的配用

1.1.1 按填料的化学组成

可分为有机填料和无机填料（表2.8-1)。

表2.8-1 按填料的化学组成分类

无机填料	氧化物	二氧化硅、二氧化钛、二氧化铁、三氧化二铝、氧化铁、氧化亚铁、粉煤灰、硅藻土
	氢氧化物	氢氧化铝、氢氧化镁、碱式碳酸镁
	碳酸盐	轻质碳酸钙、重质碳酸钙、胶质碳酸钙、碳酸镁
	硫酸盐	硫酸钡（分合成硫酸钡、天然硫酸钡即重晶石粉)、硫酸钙（石膏)
	硅酸盐	滑石粉、云母、高岭土、硅灰石、玻璃微珠、玻璃纤维
	炭	炭黑、石墨、碳纤维
	其他	赤泥、滤泥和污泥、金属粉末（铁粉、铝粉、铜粉、铅粉）等、二硫化钼、金属纤维、石棉纤维、晶须
有机填料	天然有机物	木粉、果壳粉以及棉、麻、稻等农，林产品的副产品
	合成有机物	人造纤维、聚丙烯腈纤维、聚酰胺纤维、聚酯纤维、聚乙烯醇纤维、芳香族聚酰胺纤维

1.1.2 按填料的形状

可分为片状、球状、纤维状填料等（表2.8-2)。

表2.8-2 按填料的形状分类

形　状	填　料
纤维状	玻璃纤维、碳纤维、聚酰胺纤维、聚酯纤维、聚乙烯醇纤维、金属纤维等
片状	滑石粉、云母、高岭土、氢氧化铝等
柱状	硫酸钙（石膏)、硅灰石
粉末状	碳酸钙、二氧化硅、炭黑等
圆球状	玻璃微珠、硫酸钡
中空状	中空玻璃球、中空二氧化硅等
其他形状	硅藻土

1.1.3 按填料的功能

可分为阻燃性填料、耐磨性填料、特殊功能填料等（表2.8-3)。

表2.8-3 功能性填料的种类

功　能	填　料
缓燃性	碳酸钙、滑石粉
阻燃性	氢氧化铝、氢氧化镁
耐磨性	二硫化钼、石墨、碳纤维
导电性	金属粉末、金属纤维、炭黑、石墨
隔音	铅粉、铁粉
降低线膨胀系数	玻璃、石英

1.1.4 按填料对基体树脂增强情况

可分为增强材料和填充性填料。纤维状填料对基体树脂具有增强作用，所以经常将玻璃纤维、碳纤维等称为增强材料，其他则称为填充性填料。

在填充母粒中用量最大的是碳酸钙，要求白度尽量高，这样有利于填充塑料制品的色泽鲜艳和再着色；杂质含量尤其是氧化铁和酸的不溶物要尽量少，这样有利于提高填充塑料制品的力学强度；细度越细越好（在价格低廉情况下)，普通在500目左右，要求严格的可采用1 000目以上。

不管哪种填料，在制造填充母粒时都应注意该填料的白度、杂质、细度、价格、来源等问题。在母粒性能保证的前提下，填料越多越好，一般为母粒的70%～85%。表2.8-4是一些常用塑料填料的性质对照，可作为选复合填料时进行参考。

表2.8-4 一些常用塑料填料的性质对照

种类＼项目	密度 /g·cm^{-3}	表观密度 /g·cm^{-3}	颗粒形状	pH值	莫氏硬度	吸油性	折射率	粒径 /μm	熔点 /℃	比表面积 m^2·g^{-1}
轻质碳酸钙	2.7	0.1～0.5	粉末状	7～9	2.5	63	1.63	<10	1 339	2.18～7.0
重质碳酸钙	2.7～2.9	0.5～1.1	块状	7～9	3	32	1.59	<10	1 339	0.9～2.0
滑石粉	2.7～2.8	0.4	片状	8～10	1～2	49	1.59	5		6.0
云母	2.7～3.1		片状	7	2～4	55	1.6	20～60 000	1 420	2.8
高岭土	2.6	0.65	片状	5～8	2～3	44	1.56	0.9～3	1 785	5.95
二氧化硅	2.0～2.7	0.05	粉末状	7	7	170	1.5		1 670～1 750	80

续表 2.8-4

种类 \ 项目	密度 g·cm^{-3}	表观密度 /g·cm^{-3}	颗粒形状	pH值	莫氏硬度	吸油性	折射率	粒径 /μm	熔点 /℃	比表面积 m^2·g^{-1}
二氧化钛	4.0~4.2		球状	7	6~7	30	2.5~2.7	<1	1 858	9.0
赤泥	2.7~2.9	0.8~1.0	粒状	12				10	1 250	5.21
粉煤灰	2.0~2.4	0.995	球状	6				100	1 450	0.8~4.0
硅藻土	2.3	0.2~0.5	多孔	5	6	81	1.48	4~10		21.19
硅灰石	2.9		柱状	9	4.5	23	1.63	6~25	1 540	1.4
炭黑	1.8~2.1	0.05	粉末状	8		120		0.02	350	75~250
玻璃微珠	0.4~2.5		圆球状	7	6.5	36	1.51	10~250	1 650	
硫酸钡	4.5		圆球状	5~7	3	10	1.64	0.5~1	1 580	2.2~14
硫酸钙	2.3~3.0	0.2~0.6	圆柱状	6	2	32	1.55	1~40		
氢氧化铝	2.42		片状	8	3		1.57	3~20	300	6.0
氢氧化镁	2.36	0.5	片状		2.5		1.56			6.0
木粉	0.5~1.3		纤维状	5	1					

1.2　填料的处理

1.2.1　填料的干燥

由于填充母粒中的填料大多为无机填料，在使用前应干燥处理。小批量生产填充母粒时，填料可在烘箱中进行，在托盘中填料的堆积高度应不超过 10 cm 为宜，温度 110~150℃，时间 0.5~1 h。工业化生产时，填料可在高速捏合机中进行干燥，温度 110℃左右，时间 15 min 即可。像高岭土吸潮严重的填料，时间可延长至 20 min，碳酸钙、滑石粉、硅灰石粉等烘干时间可短至 10 min。赤泥填料烘干后应立即使用，否则马上就会重新吸潮。

填料的吸水量一般控制在 0.5%以下，个别制品要求严格，可控制在 0.1%以下。

1.2.2　填料的表面处理

塑料的相对密度一般为 0.9~1.4，无机填料的相对密度为 2.4~2.8，密度的差异妨碍了填料在树脂中的均匀分散，因此给混炼加工带来了困难。为了提高填料与树脂的亲和能力，增加填充量，提高产品质量，需要对填料进行表面处理。这时需要针对填料的不同情况，如填料的粒度及其分布、形状及其结晶、粒子间的结合力、粒子的成核性、粒子的化学成分、表面极性、浸润性、酸碱度等而选择适当的处理技术。

一般填料的处理方法有：偶联剂处理法、表面处理法（涂覆法和化学反应法）等。

（1）填料的偶联处理

常用的偶联剂品种有钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂、磷酸酯类偶联剂、硼酸酯类偶联剂等。

1）硅烷偶联剂　适用于玻璃纤维类、硅酸盐类填料，如石英、黏土、硅灰石、白炭黑、硅藻土、三水氧化铝、云母、滑石粉等。通常情况下，硅烷偶联剂的用量为填料加入量的 0.5%~3%。常用的硅烷偶联剂见表 2.8-5。

表 2.8-5　常用硅烷偶联剂应用选择

硅烷偶联剂		适用填料	适用主体树脂
牌　号	化学名称		
A-172	乙烯基三（β-甲氧乙氧基）硅烷	滑石粉、黏土、氢氧化铝、玻纤	乙烯-丙烯共聚物、聚氯乙烯
A-174（KH-570）	γ-（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷	云母、氢氧化铝	聚酯、乙烯-丙烯共聚物、聚丙烯
A-189（KH-590）	γ-巯基丙基三甲氧基硅烷	二氧化硅、黏土	顺丁二烯、乙烯-丙烯共聚物、聚氨酯、氯丁橡胶
A-1100（KH-550）	γ-氨丙基三乙氧基硅烷	硅灰石、黏土、氢氧化铝、玻纤	聚酰胺、丙烯酸酯、乙烯-丙烯共聚物、呋喃、酚醛

2）钛酸酯偶联剂　适用于含钙、钡等非硅类无机填料，如碳酸钙、二氧化钛（钛白粉）、石墨等，其对增加填充体系流动性、提高冲击强度方面效果较好，是当前处理碳酸钙应用最广泛的一类偶联剂。只是其成本较高，颜色有点深，影响母粒的白度。

钛酸酯的最佳用量应根据填料的性质和产品的用途通过试验来决定，一般情况下，建议使用量为填料的 0.5%~3%。常用的钛酸酯偶联剂见表 2.8-6。

表 2.8-6　常用钛酸酯偶联剂应用选择

钛酸酯偶联剂		适用填料	适用主体树脂
牌　号	化学名称		
TTS（OL-T999）	三异硬脂酰基钛酸异丙酯	碳酸钙、滑石粉、钛白粉、石墨	聚烯烃、环氧树脂、聚氨酯、聚氯乙烯糊
TTOP-12（KR-12）	三（二辛基磷酰氧基）钛酸异丙酯	碳酸钙	聚苯乙烯、ABS、聚烯烃、聚氯乙烯
TTOPP-38S（KR-38S）	三（二辛基焦磷酰氧基）钛酸异丙酯	碳酸钙、滑石粉、钛白粉、氧化铝	聚烯烃、聚氯乙烯、聚酰胺、环氧树脂

续表 2.8-6

钛酸酯偶联剂		适用填料	适用主体树脂
牌　号	化学名称		
KR-138S	二（二辛基焦磷酰氧基）氧代醋酸钛	磷酸钙、滑石粉、钛白粉、氧化铝	聚烯烃、聚氯乙烯、聚酰胺、环氧树脂

3）铝酸酯偶联剂　是继硅系、钛系偶联剂之后开发的适用范围广，价格较低的新型偶联剂。它的热稳定性优于钛酸酯，能提高各种填料的分散性，其本身色泽较浅，可增加填料如碳酸钙的白度，并可增加光泽和粘接性，还能在无机物表面形成化学结合的有机质皮膜。用量一般为填料量的0.5%～2.5%，对炭黑、氢氧化铝等高比表面积或高活性表面的填料，用量可增至1.5%～2.5%。

铝酸酯偶联剂可与钛酸酯偶联剂并用，从而产生协同效应，提高使用性能，降低成本。目前已有钛、铝复合偶联剂工业化生产，如OL-AT1618，其采用双原子活性中心，偶联效果大大优于铝系和钛系偶联剂，适用于PP/滑石粉、PVC/碳酸钙体系，也可用于陶土、白炭黑、炭黑等填料的活化。

磷酸酯类偶联剂可提高母粒的阻燃性，成本较低，适用于一般填料。

一般偶联剂的用量为填料量的0.5%～3%，根据填料的性质、粒度而定，也可根据比表面积来计算。

$$偶联剂用量(g)=\frac{填料用量(g)\times 填料比表面积(m^2/g)}{偶联剂最小包覆面积(m^2/g)}$$

有时塑料助剂手册刊登偶联剂的比表面积数值，即为最小包覆面积。

偶联剂需用溶剂进行稀释，以增加其表面积。硅烷类偶联剂常用纯水、乙醇来稀释；钛酸酯类偶联剂常用苯、甲苯、二甲苯等溶剂稀释；溶剂的用量一般为偶联剂用量的2～5倍。太多时材料成本提高，太少时偶联剂分散不均匀。

有时还可以适当添加双马来酰亚胺交联剂，提高协同作用，增强处理填料效果。

（2）填料的表面处理

填料的偶联处理实质上是表面处理的一种，填料的表面处理与偶联处理的不同点在于，它除了提高填料与树脂的相容性外，更主要的是改善填料的性能。填料的表面处理方法又分为涂覆法和化学反应法。

1）涂覆法　是用表面处理剂在填料表面进行涂层处理，常用的表面处理剂有：脂肪酸（常用硬脂酸）、脂肪酸盐及酯、酰胺金属皂类、木质素、乙醇胺、有机胺及硅油等。例如$CaCO_3$，填料的表面可用脂肪酸等进行表面涂覆，脂肪酸及其衍生物对钙离子具有强的亲和性，可将其表面覆盖。

2）化学反应法　是利用化学反应在填料上接枝相关的官能团或改变填料表面的化学组成，具体实例如下。

① 炭黑的表面具有化学活性，可用硝酸、过氧化氢、臭氧水等强氧化剂处理，从而导入含氧官能团；或用羟基、羧基、自由基等活性种子在炭黑表面进行化学反应；也可以利用炭黑表面上的自由基进行接枝苯乙烯的热聚合。

② 二氧化钛经紫外线照射后，四价钛可被还原成二价钛，这时可用有机化合物等进行表面改性处理。

③ 二氧化硅表面的硅醇基具有极强的反应能力，可在其表面进行芳族化或接枝聚合。

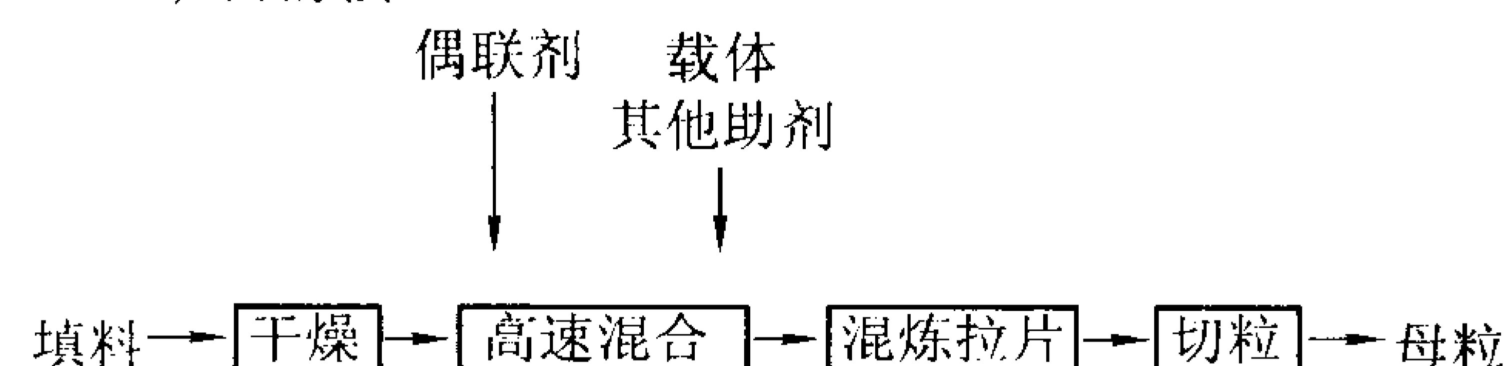
④ 可用含磷的有机铝酸盐处理二氧化硅、黏土、云母、$CaCO_3$、$BaSO_4$及$Al(OH)_3$等填料。

⑤ 胶囊化（微囊化），这是一种用有机物薄膜包覆填料，从而得到胶囊化无机填料。如在玻璃纤维表面，用特定的催化剂聚合丙烯单体，即可得到聚丙烯胶囊化的玻璃纤维。又如先在二氧化钛、三氧化二铁的表面包覆硬脂酸和丙烯酸吸附层，再于吸附层上用苯乙烯单体聚合，得到聚苯乙烯胶囊化金属氧化物填料。

1.3　生产工艺流程

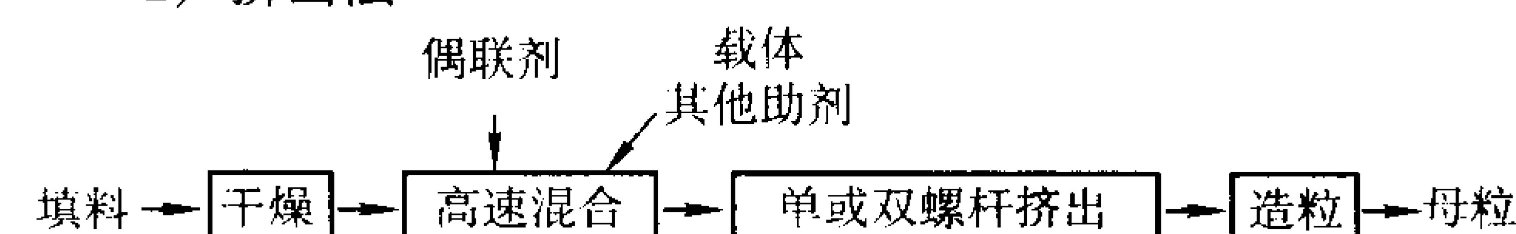
目前填充母粒生产工艺路线，归纳有四种，其工艺流程如下所示。

1）开炼法



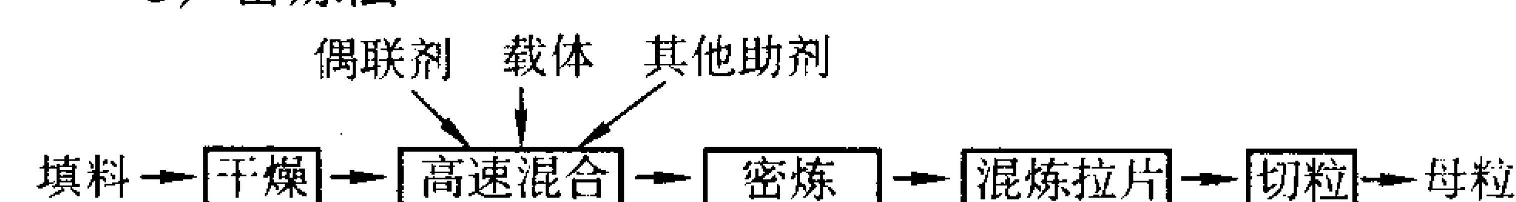
该法设备投资低，工艺简单，但劳动强度大，填料粉尘易飞扬，间歇式生产，生产效率低，对于高填充母粒掺混、塑化较困难，造粒质量一般，仅适合于研制及小型生产使用。

2）挤出法



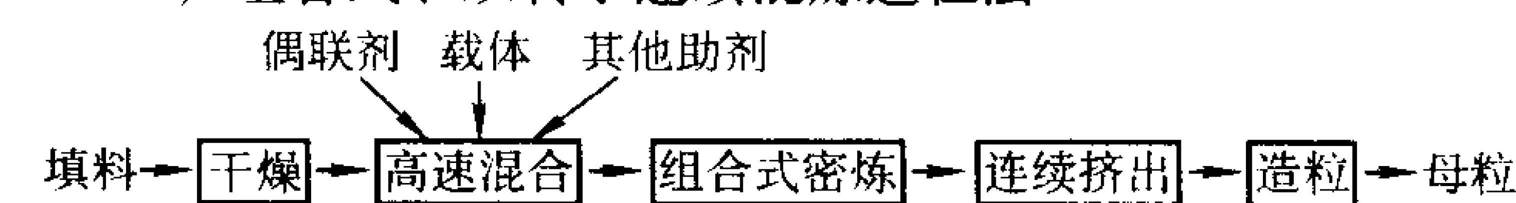
该法是目前最常采用的工艺路线。用该法生产质量好，效率高，可实现连续化工业生产，其中用双螺杆挤出机性能优越，单螺杆挤出效果较差，还要二次挤出造粒，甚至三次挤出造粒。

3）密炼法



该法设备投资较大，而且是间歇式生产，但混炼效果好，而且还能添加大块回收料或废料。

4）组合式、双转子连续混炼造粒法



该法是目前最新的工艺路线，尤其适用于高填充母粒、增强母粒等。

对于填充母粒质量评定标准，可以和标准样进行对照，或者根据填充制品之后的性能指标间接评价。有时从下述一些方面进行比较。

1）规格　填充母粒一般为圆柱形状或方形块状粒子；颗粒度大小为每10 g母粒为300～400粒；6～30 mm范围内的粘连粒（指长度）不得超过总质量的3%。尺寸一般为ϕ3 mm×3 mm或3 mm×3 mm×3 mm等。

2）外观　填充母粒应塑化良好，无明显杂质和碎末，色泽一致，色度纯正。

3）分散性　填充制品后，其样片中不允许有肉眼可见的固体颗粒。

4）水分及挥发物含量　指在105℃烘至恒重，其水分及挥发物含量应小于0.5%。

5）密度　应小于2.0 g/cm³。

6）熔体流动速率　应大于某一规定数值，如定为0.5～10 g/（10 min）等。

7）白度　应大于50%。

8）具体专业性能指标　除填充母粒外，如用户要求还应具备阻燃性能、抗静电性能等，再符合这些具体性能的要求。

（9）添加量　在制品中添加量根据用户要求而定，如

5%～10%等。

填充母粒的详细技术指标，可参阅中华人民共和国行业标准。

1.4 应用及举例

(1) 聚乙烯制品用填充母粒

1) 一般制品用填充母粒　配方如下所示，可用于聚乙烯板材、管材及注塑制品等。根据用户性能要求，其添加量为 2～30 份。

LDPE	LLDPE	HDPE	$CaCO_3$	TTS	石蜡	HSt
10	10	5	75	1	4	2

该母粒技术指标为：密度 ≤ 1.7 g/cm³，水分含量 ≤ 0.2%，熔体流动速率 0.5～10 g/（10 min），粒度大小为 3 mm × 3 mm × 4 mm。

2) 高档制品用填充母粒　其配方如下：

LDPE	$CaCO_3$	偶联剂（OL-951）	硬脂酸钙	白油	钛白粉
30	70	1.1	2	2	1

该母粒中碳酸钙用量减少，载体树脂用量增加；另外，树脂采用低密度聚乙烯，其流动性、分散性好，因此该母粒质量性能较好，只是成本有所提高，常用于高档制品中，添加量按用户要求而定。

3) 低档制品用填充母粒　其配方如下：

废旧 PE 和 PP	$CaCO_3$	钛白粉	NDZ-101	聚乙烯蜡	HSt	抗氧剂 1010
100	130	5	1	3	1	0.2

该母粒采用废旧聚乙烯农地膜、废旧聚丙烯编制袋作载体树脂，这样成本很低，但耐老化性能差，故应加抗氧剂，以提高稳定效果；又因回收料颜色不好，需补加钛白粉，既可增加其白度，又可提高光屏蔽效果。常用于性能要求不太严格的低档产品中。

(2) 聚丙烯制品用填充母粒

1) 配方 1

PP（粉状）	$CaCO_3$	NDZ-101	硬脂酸锌	抗氧剂 1010	辅助抗氧剂 DLTP
100	120	0.7	1	0.2	0.6

该母粒力学强性能好，常用于聚丙烯打包带、编制袋等制品中，添加量为 30 份左右。

2) 配方 2

无规 PP（APP）	$CaCO_3$	钛酸酯偶联剂 TTS	HSt	聚乙烯蜡
35	65	0.9	3	0.5

该母粒用 APP 作载体树脂，其软化点低，包覆填料效果较好，但制品的强度较低。可用于聚丙烯编制袋、管材等制品中。一般添加 10～30 份，根据用户性能要求而定。

(3) 增强型填充母粒

该母粒适用于要求力学强度较高的工业用塑料制品零部件。由于采用了纤维状结构的硅灰石为填料，故增强效果明显，可用于以塑代钢工业制品，一般添加量为 10 份左右。其配方如下：

PP	硅灰石粉（400 目）	KH-550	聚乙烯蜡	HSt
100	250	2.5	5	1

1.5 国内生产企业

企业名称	产品牌号
科多利（广州）塑料化工有限公司	RMB-2001
青岛普瑞德化工有限公司	PT-PP20、PT-PP30、PT-PP40
深圳市成殷高新技术有限公司	“速彩达”牌
深圳市绿维科技有限公司	CNF4386
济南泰星精细化工有限公司	填充母粒（4490）
包头市双立工贸有限责任公司	“双立牌”聚烯烃填充母料
东营万方科技有限责任公司	填充母粒
常州市塑料研制厂	填充母粒
宁波福天塑化工业有限公司	填充母粒

2 着色母粒

着色母粒是一种高浓缩、高效能的颜色配制品，它是把超常量的颜（染）料均匀载附于树脂中而制得的聚集体。主要由颜料或染料、偶联剂或表面活性剂、润滑剂或分散剂、增亮剂、荧光增白剂、抗静电剂、抗氧剂、抗紫外线剂和载体树脂等组成。着色母粒和其他着色方法的对比见表 2.8-7。

表 2.8-7　着色母粒和其他着色方法的对比

着色剂形状		着色方法	特征				适用范围
			分散性	飞扬性	操作性	自动计量性	
固体状着色剂	颗粒状着色剂	直接挤出（或注射）	优	无	易	易	PE、PP、PS、ABS、AS 等一般工业品
	色母粒	使用时稀释 10～50 倍	优	无	易	易	PE、PP、PS、ABS 等电线，薄膜，线材，单丝，纤维
粉末状着色剂		干颜料 + 分散剂	良	有	稍难	稍难	PE、PP、PC、ABS、PVC 等一般工业品
糊状着色剂		颜料分散于增塑剂和不挥发的有机溶剂中	优	无	易	难	软 PVC 薄膜、板材、建材等工业品
液状着色剂		高浓度颜料分散于有机溶剂中	优	无	易	易	PE、PP、PS、ABS 等薄膜，板材制品

按着色母粒的适用范围不同，可将其分为专用母粒及通用母粒两大类。

(1) 专用着色母粒

专用着色母粒是指载体与树脂的相容范围小，只与一种或两种树脂相容，而与大部分树脂不相容或相容性不好的一类着色母粒。这种母粒的用途仅局限于一种或几种树脂。如以 LDPE 为载体的着色母粒，只适于 PE 及 PP，而不适用于 ABS、PS、PVC 等树脂。

(2) 通用着色母粒

通用着色母粒适用范围广，几乎适用于所有树脂的着色。通用着色母粒又可分为有载体通用母粒和无载体通用母粒（着色晶）两种。

1) 有载体通用母粒　这种母粒往往选择一种能与所有树脂相容的载体，如 EVA、CPE、SBS、羧化 PP、马来酸酐接枝 PE 及苯乙烯/丁乙烯共聚物（K 树脂）等；或者选择两种或两种以上相容范围不同的载体复合使用，以增大其相容范围。

2) 无载体通用母粒　这种母粒又称为着色晶，由于其母粒内无载体，所以可与所有树脂相容，适于所有塑料的着色。

随着色母粒技术的发展，又出现了几种新型色母粒，其中包括超浓缩色母粒和花岗岩色色母粒。

1) 超浓缩色母粒　色母粒浓缩化，可以在达到同样着色效果的前提下，减小色母粒用量，这样既可降低成本，也可把色母粒对着色制品物理力学性能的负面影响降低到更小的程度。其中着色剂含量已可达 70% ~ 80%，有的高达 90%。超浓缩色母粒用量比普通色母粒用量降低 1/8 ~ 1/2，达 0.5% ~ 2%。

2) 花岗岩色色母粒　花岗岩色色母粒，又称三维花点颜料，也是由着色剂、载体树脂和其他助剂组成，该色母粒着色的塑料制品，其表面呈花岗岩状，表面有斑点状花纹（颜色），可美化制品起装饰作用，还有像大理石色色母粒，着色制品有大理石花纹。花岗岩色色母粒不熔融，而是以固态分散到塑料（被着色树脂）中，呈现比较清晰的表面色点、比较模糊的中间色点及白底或彩色色底的三层色彩，产生类似花岗岩的彩色效果。

2.1　着色剂的种类

塑料制品的色彩由着色剂带入。着色剂是一类能够吸收白光中一部分色光，而将余下的色光反射出来，使物体呈一定颜色的物质。

塑料用着色剂主要分为颜料（无机颜料及有机颜料）和染料两大类。各类着色剂的性能对比见表 2.8-8。

表 2.8-8　各类着色剂的性能对比

性能	无机颜料	有机颜料	染料
来源	天然或合成	合成	天然或合成
相对密度	3.5 ~ 5.0	1.2 ~ 2.0	2.0 ~ 3.5
色彩	少，不够鲜明	鲜明	丰富，鲜明
透明性	较差	较好	好
着色力	小	中等	大
遮盖力	大	小	小
热稳定性	好（大多在 500℃分解）	中等（200 ~ 260℃分解）	差（170 ~ 200℃分解）
光稳定性	强	中等	差
耐溶剂性	大	中等	小
耐药品性	大	中等	小
耐水性	大	中等	小
色迁移性	小	中等	大
在有机溶剂及聚合物内的溶解情况	不溶	难溶或不溶	溶

(1) 颜料

颜料是不能溶于普通溶剂的着色剂，与染料相反，颜料与它所需着色的材料没有亲和力，需要用机械方法将颜料均匀分散于塑料之中，主要适用于 PVC 及聚烯烃塑料着色，其中有些品种也可用于工程塑料着色。颜料在结构上可分为有机颜料和无机颜料。

1) 无机颜料　通常是金属的氧化物、硫化物、硫酸盐、铬酸盐、钼酸盐等盐类以及炭黑。其热稳定性和光稳定性一般比有机颜料优良。此外，它们耐有机溶剂的抽提性也较好。虽然相对密度较大（一般为 3.5 ~ 5.0 g/cm³），但只要分散性好，并不妨碍使用。由于无机颜料的色谱较少，而且鲜明度及透明性均较差，只能用于对透明性及鲜明度要求不高的制品。此外，有些品种如铅盐、镉红、铬黄是有毒的，使用时需注意。

常用无机颜料的适用情况见表 2.8-9。

2) 有机颜料　根据其结构可分为偶氮颜料、酞菁颜料、杂环颜料、色淀颜料、荧光增白剂和荧光颜料。有机颜料在耐热性、耐候性和遮盖力方面不如无机颜料，但具有相对密度小、着色力高、色泽鲜艳和色谱齐全等优点。

(2) 染料

染料分为水溶性及油溶性两类。塑料中一般使用后一类。它的特点是着色力强、透明性好、密度小。适用于工程塑料（ABS、HIPS、PET、尼龙 6 等），由于染料一般分子结构小，如用于聚烯烃着色会发生迁移。

(3) 特殊着色剂

1) 荧光着色剂　荧光着色剂是能在自然光线照射下发射荧光的物质，又可分成荧光颜料和荧光染料两类。荧光染料可分散在聚酯、尼龙、三聚氰胺等中，制成荧光色母粒，耐热温度为 200 ~ 300℃，无迁移性。

荧光着色剂耐光性差，所以配入紫外线吸收剂，可提高其耐光性及荧光色彩。如荧光蓝是酞菁蓝与荧光增白剂的混合物，荧光绿则是荧光黄与酞菁绿的混合物。还有荧光黄 YZ-51、荧光橙 ROR-4 等。荧光染料使用有一个极限值，如果超量使用，塑料的荧光强度反而减弱，这是因为不断增加的内吸收导致荧光光线被吸收，使吸收和发光重叠所致。

表 2.8-9　常用无机颜料的性能及适用情况

名称	化学组成	颜色	性能					适用树脂							
			覆盖性	热稳定性（使用最高温度）/℃	耐酸性	耐碱性	耐光性	聚苯乙烯	高压聚乙烯	低压聚乙烯	硬 PVC	软 PVC	聚酰胺	聚甲基丙烯酸甲酯	聚酯
锌白	ZnO	白	好	> 500	可	很好	8	+	+	—	—	—	—	+	—
钛白	TiO_2	白	很好	> 500	很好	很好	8	+	+	+	+	+	+	+	+

续表 2.8-9

名称	化学组成	颜色	性能					适用树脂							
			覆盖性	热稳定性（使用最高温度）/℃	耐酸性	耐碱性	耐光性	聚苯乙烯	高压聚乙烯	低压聚乙烯	硬PVC	软PVC	聚酰胺	聚甲基丙烯酸甲酯	聚酯
硫酸钡	$BaSO_4$	白	差	400	很好	很好	8	+	+	+	+	+	+	+	+
铬黄	CrS 及 ZnS 的混合物	黄	很好	500	好	很好	8	—	○	—	○	+	—	—	+
氧化铁黄	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	黄	很好	160 ~ 180	好	好	8	—	○	—	○	+	—	—	+
铬橙	$(PbCrO_4)_x \cdot PbO_y$	橙	很好	约 180	差	差	7	—	○	—	○	+	—	—	+
镍钛黄	$NiO \cdot TiO_2$	黄	很好	> 500	好	很好	8	+	+	+	+	+	+	+	+
镉红	$CdS \cdot CdSe$	红	很好	500	好	很好	8	+	+	+	+	+	+	+	+
氧化铁红	Fe_2O_3	红	很好	500	可	好	8	—	○	—	+	+	—	—	+
群青	氧化铝及钠酸盐混合物	蓝、紫品红	中等透明	500	尚可	很好	8	+	+	+	+	+	+	+	—
氧化铬绿	Cr_2O_3	暗绿	很好	> 500	很好	很好	8	—	○	—	○	+	—	—	+
氧化铁棕	Fe_2O_3	棕	好	200	尚可	尚可	8	+	+	+	+	+	○	+	○
氧化铁黑	Fe_3O_4	黑	好	180	可	好	7 ~ 8	+	+	—	—	—	—	+	+
炭黑	C	黑	好	300	很好	很好	8	+	+	+	+	+	○	+	○
铅钼橙	$PbCrO_4 \cdot PbSO_4 \cdot PbMoO_4$	橙	很好	约 180	尚可	尚可	7	—	○	—	+	+	—	—	+
钴铝蓝	$CoO \cdot Al_2O_3$	红光蓝至绿松石色	中等透明	500	很好	很好	8	+	+	+	—	+	+	+	+

注：1. 各符号所表示的意思：+—适用；○—在一定条件下可用；— —不适用。
2. 光稳定性分 8 级。等级数越大，稳定性越好。

2）珠光颜料　这类颜料可产生类似珍珠般的光泽，它是在塑料中进行定向排列，然后在一定角度上对光线产生强烈反射而形成，其中有天然鱼鳞粉、氧氯化铋、碱式碳酸铅、砷酸氢铅、亚磷酸氢铅、云母型珠光颜料等。

天然鱼鳞粉是用溶剂萃取小带鱼（刀鱼）的鱼鳞，洗涤，再加入分散剂而成，其中鱼鳞占 30% 左右，折射率为 1.85，密度为 1.6 g/cm³，晶型为板状或针状，厚度为 0.07 μm。注意在使用时溶剂的挥发燃烧性。

天然鱼鳞粉由于受原料的限制，已逐渐被合成物所替代。其中碱式碳酸铅应用较广，呈六方晶系薄片状，分子式为 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$，粒径为 10 μm 左右，但耐热性差。折射率为 2.09，密度为 6.8 g/cm³。在使用时一般要配成浆状。

氧氯化铋也呈六方晶系薄片状，常用于 PVC，耐光性较差。折射率为 2.15，密度为 7.7 g/cm³。

砷酸氢铅、亚磷酸氢铅主要用于要求化学稳定性好的塑料中，如共聚甲醛、醋酸纤维等。

云母型珠光颜料是用二氧化钛或三氯化铁涂覆过的云母薄片，具有一层高折射层，在塑料中产生珠光效应，密度为 3.0 g/cm³，折射率为 1.5 ~ 2.3。

珠光颜料一般加 1 份左右。

3）荧光增白剂　增白剂是一类能够有效吸收波长为 300 ~ 400 nm 紫外线，辐射出 400 ~ 500 nm 紫色或蓝色荧光的有机化合物，增白剂可弥补白色塑料吸收中短波蓝光而使其微带黄色，提高了白色，又不降低亮度。在彩色制品中，增白剂也有使色彩鲜明的效果。其品种有噻吩双苯并唑基型、三苯基-7-三嗪氨基香豆素型、均二苯乙烯基萘三唑型等。一般添加量 0.02% ~ 0.1%。

荧光增白剂 PEB（苯并香豆满酮）：黄褐色粉末，熔点 110℃，170℃下短时间受热不分解，不溶于水、乙醚等，可溶于苯、丙酮、氯仿等。荧光增白剂 DBS：黄绿色粉末，分解温度大于 360℃，微溶于甲苯、乙醇等，无毒。

4）金属粉类颜料　最常用的金属粉类颜料是金粉（铜粉）和银粉（铝粉），可使塑料制品酷似金属。金粉实际上是铜粉或铜锌合金（铜、锌、锡合金，含量分别为 86%、3%、11%）粉，其着色效果因颗粒粗细而不同。粒径为 50 ~ 100 μm（粗片）的金粉，使塑料制品明亮光彩，泽如金子；而细片（粒径为 20 ~ 50 μm）的金粉则使塑料色调柔和，像绸缎。颗粒越细，其覆盖力越强，若粗细混合使用，可获得良好的浊度与光泽。银粉即铝粉，是一种浅灰色发亮金属粉，铝粉可按细度划分为三种，根据场合不同，选用粗、细、中等细三种规格。热稳定性、分散性、耐光性均可以。

采用金属类颜料时，由于在加工过程中易引起氧化，使制品变暗，所以在操作时必须严格控制工艺条件。在色母粒中，上述颜料的用量一般为 15% ~ 40%。

2.2 生产工艺

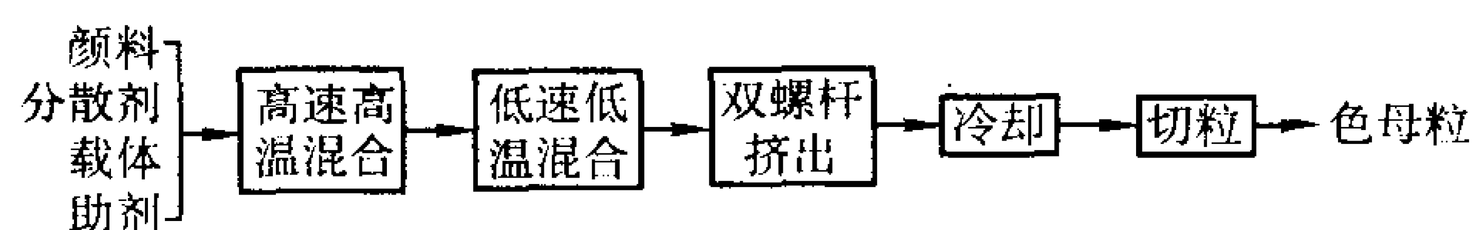
各种加工工艺分为干法生产工艺和湿法生产工艺。

干法生产工艺利用助剂对颜料表面进行处理，利用树脂熔体黏度对颜料进行剪切、分散及稳定化处理。通常是将着色剂、分散剂、载体树脂等物料直接在分散设备中进行润湿和粉碎，混合，然后在混炼设备中进行均匀分散和造粒而制得。其中最典型的是高速混合机和双螺杆挤出机配套加工工艺以及密炼机加工工艺。

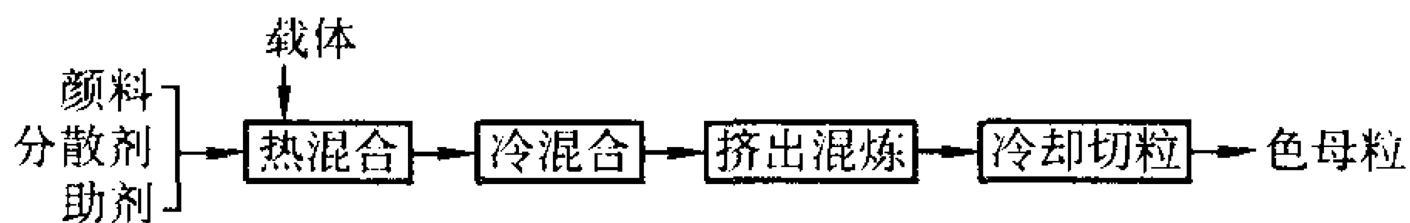
湿法生产工艺利用介质（溶剂和水）采用机械力将着色剂进行超细分散及表面润湿处理。即将物料经水相研磨、转相、水洗、干燥后，再经混炼造粒。该法由于采用砂磨，可使着色剂粒子达到 1 μm 以下，分散效果好，特别是冲洗法制得的色母粒，分散性能优良。所制色母粒可用于熔融纺丝和超薄薄膜的着色。湿法工艺流程较长，能耗高，投资大，且操作较不安全，所以该工艺所制色母粒成本高，生产控制要求高，若控制不好，色母粒质量欠佳。

2.2.1 干法工艺

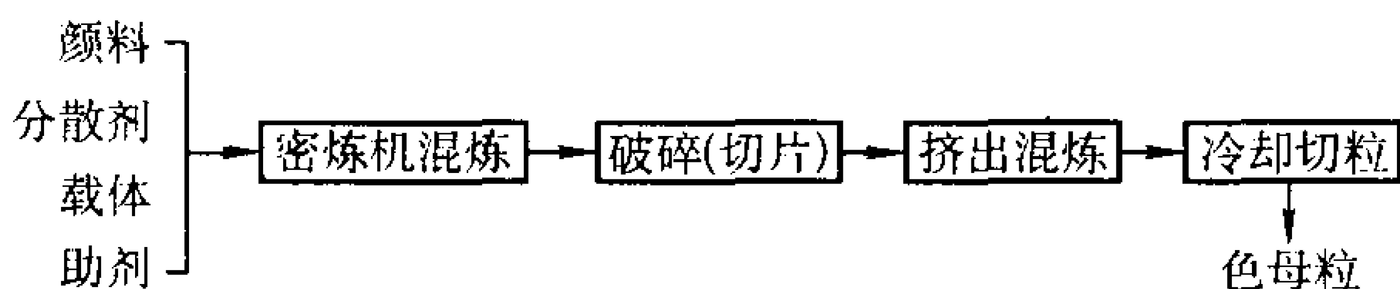
（1）高速捏合法



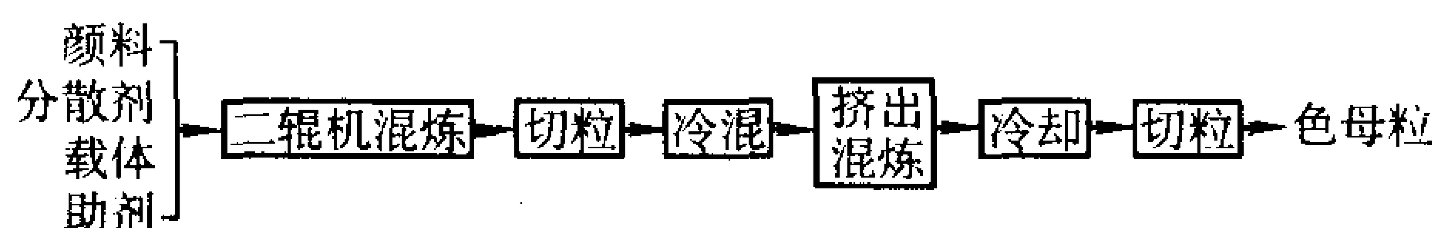
（2）分步混挤出法



（3）密炼挤出法



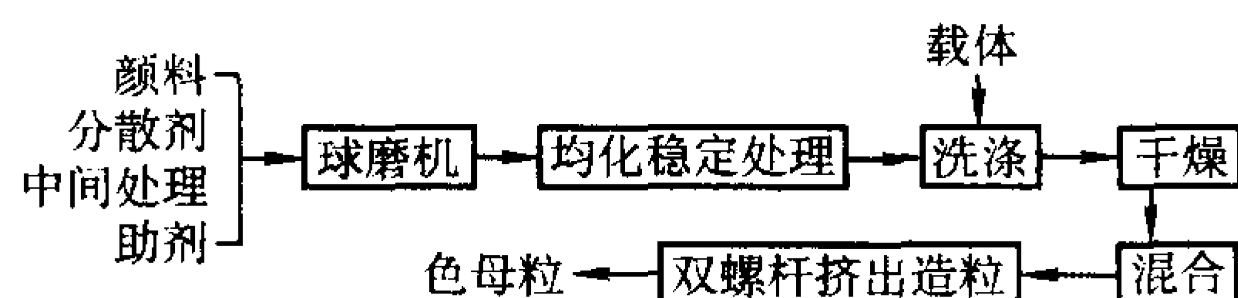
（4）二辊混炼挤出法



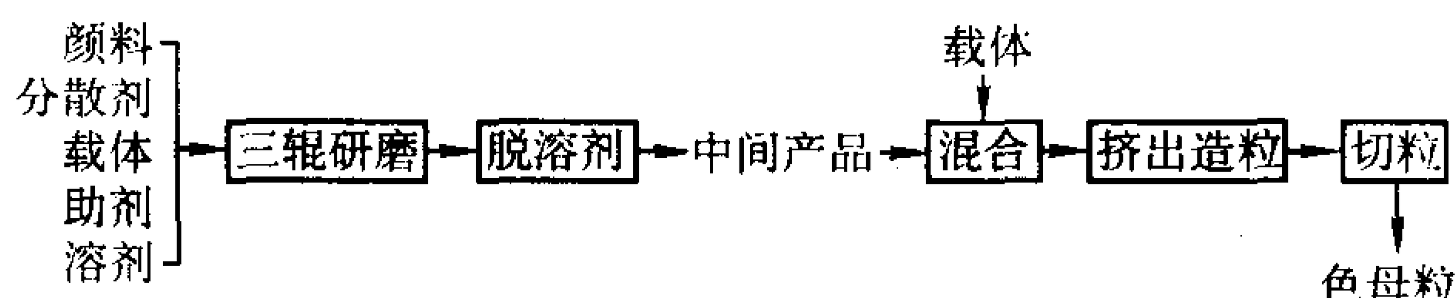
2.2.2 湿法工艺

湿法工艺路线的具体实施方法如下。

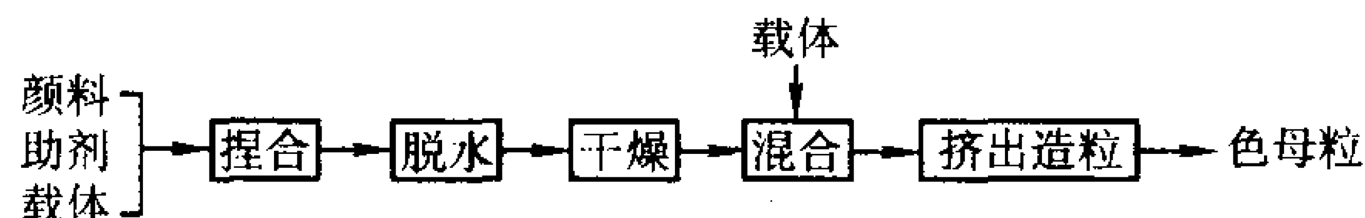
1）冲洗法　冲洗法是将颜料、水和分散剂通过砂磨，使颜料的颗粒小于1 μm，并运用相转移法，使颜料转入油相，然后经过干燥后，与载体树脂进行混合、挤出、造粒而制成所要的色母粒。



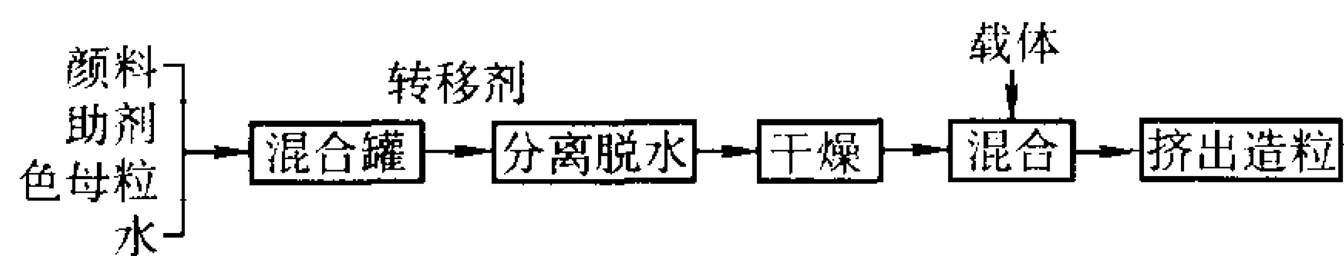
2）油墨法　是指在色母粒生产中采用与生产油墨色浆相同的生产方法，即采用聚乙烯低分子蜡，通过三辊研磨，在颜料的表面包覆一层低分子的保护层。



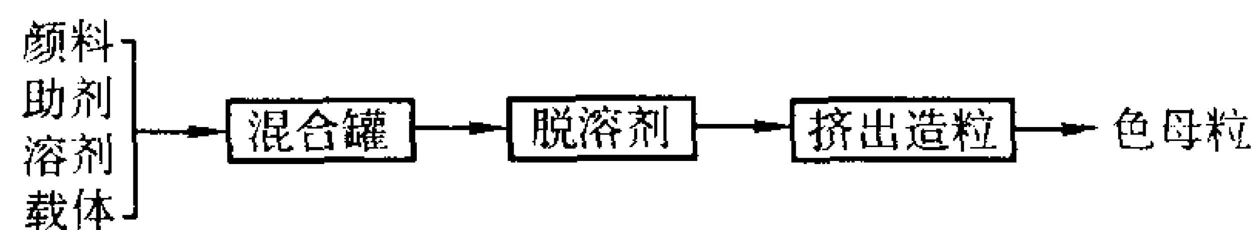
3）捏合法　是将颜料和油性载体掺混后，利用颜料的亲油性，通过捏合使颜料从水相转移到油相，利用油相载体将颜料表面包裹，使其分散稳定，防止重新凝聚。然后将颜料与树脂经过混合、挤出、造粒，而制成所需要的色母粒。



4）金属皂法　金属皂法是先将颜料经过研磨后使其粒度达到1 μm，并在一定湿度下加入皂液，使每个颜料颗粒表面均匀地被皂液所润湿，形成一层皂化液，当金属盐溶液加入后与在颜料表面的皂化层化学反应而生成一层金属皂的保护层（硬脂酸镁），使磨细后的颜料颗粒不会发生絮凝现象，保持一定的细度。该颜料经过干燥后，与树脂混合、挤出、造粒，制成色母粒。



5）溶剂法



2.3 产品质量标准

色母粒的产品质量标准如下：

1）色母粒的颗粒尺寸为4 mm×5 mm，纤维级和超薄薄膜级为2 mm×4 mm的圆柱体，外观光滑，无连粒；

2）色母粒中的着色剂分散应均匀，着色剂细度应为5～20 μm；

3）色母粒中的着色剂含量不低于标准色板的20倍；

4）色母粒的熔体指数应不小于2 g/（10 min）［纤维级和超薄薄膜级为15～30 g/（10 min）］；

5）聚乙烯色母粒标准见表2.8-10。

表2.8-10　聚乙烯色母粒标准（QB 1648—92）

项目	指标	
	一等品	二等品
着色强度/%	95～105	95～105
色差（CIELAB）	≤3.0	≤4.0
含水量/%	≤0.15	0.15
耐迁移性/级	≥4	≥4
耐热性/级	≥4	≥4
色点/（个/m²）		
≥1 mm	不允许	不允许
0.6～1 mm	不允许	≤8
0.3～0.6 mm	≤5	允许
分散度/［个/（10 cm×10 cm）］	≤3	≤8

2.4 应用及举例

着色母粒在树脂中的加入量分两种情况：对浅色塑料制品，加入0.3%～1%；对深色塑料制品，加入2%～5%。

塑料着色还可赋予塑料多种功能，从而满足应用上的各种需求。

1）提高塑料耐光性和耐气候性　利用炭黑改善聚烯烃塑料的耐光性和耐气候性，可以起到非常突出的效果。文献报道100份低密度聚乙烯中，加入1.5份炭黑，在户外曝晒一年半以后，薄膜的断裂伸长率仍高达190%，用于对比试验的纯低密度聚乙烯薄膜，在上述同等条件下进行试验，则基本失去伸长率。

2）赋予塑料某些特殊功能　加入导电炭黑可赋予塑料的导电性，这在电力电缆中内屏和外屏已被大量应用。加入导电炭黑的复合纤维制成的服装具有抗静电作用，现大量用于计算机、电子元件生产厂的劳动防护服装。

3）彩色农用地膜对除草、避虫、育秧等起到良好效果。

2.5 使用建议

应用色母粒时，在模具的加强筋或开孔等处易出现流动混乱现象而造成分散不均匀，故模具设计时应注意这一问

题。挤出成形和注塑成形相比，挤出机螺杆的 L/D 大，加入过滤网后更提高了背压，所以分散好。注塑成形时，注射速度慢，背压较高则分散好。为了分散均匀，可在螺杆前端加入静态混合器。

色母粒存放一段时间后会吸潮，尤其是用于 PET、ABS、PA、PC 等树脂时要按与色母粒同样的工艺进行干燥并达到含水量要求。

一般色母粒的稀释比为 1:（20～100）。选用高的稀释比，则生产成本低，但受加工设备的限制，一般柱塞式注塑机为 1:10，螺杆式注塑机为 1:20。挤出过程中稀释比又与 L/D 有关，L/D 较高的可选较高的稀释比；对于混炼性优良的螺杆，甚至可达 1:100。对于纤维用色母粒，最好稀释比小一些，一般为 12～25 左右，这是为了避免纤维的色差。

3 阻燃母粒

阻燃母粒是阻燃剂借助分散剂等助剂，并以一定浓度（一般为 40%～70%）均匀分布于载体树脂中的阻燃剂浓缩物，制造母粒过程的各种加工设备也起一定的机械分散作用。阻燃母粒是以阻燃剂为母粒核的一类改性母粒，主要由阻燃剂、热稳定剂、载体树脂和其他助剂四部分组成。

3.1 阻燃剂的配用

阻燃剂是一类能阻止燃烧、降低燃烧速度或提高着火点的助剂。阻燃母粒中常用阻燃剂有以下几种：有机阻燃剂、无机阻燃剂和其他类型阻燃剂。

3.1.1 有机阻燃剂

1）有机卤素化合物　常用的为溴化物及氯化物。溴化物的性能比氯化物好得多，但价格也较贵。是目前使用最多的一类。主要品种有十溴联苯醚（DBDPO）、八溴联苯醚（BDDP）、六溴联苯醚等。

2）有机磷化物　主要是磷酸酯类，包括氯乙基磷酸酯（TCEP）、三（2，3-二氯丙基）磷酸酯、辛基二苯基磷酸酯等。近来，含磷阻燃剂发展很快，像季𬭸盐、磷腈化合物等新品种不断涌现。一般来说，这些新型含磷阻燃剂的耐高温性能要比磷酸酯好得多。

3）有机含氮化合物　含氮化合物例如三聚氰胺及其衍生物。

3.1.2 无机阻燃剂

由于有机阻燃剂（特别是含溴化合物）一旦燃烧，产生的浓烟对安全危害极大，故无机阻燃剂越来越受到重视。但无机阻燃剂的用量大（有时高达 50%），且与树脂的相容性差，从而影响制品的力学性能。常用的无机阻燃剂有以下几种。

1）水合氧化铝（$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$）　即氢氧化铝，具有阻燃、消烟、填充三个功能，不会产生二次污染，可与多种其他阻燃剂并用，起协同阻燃作用，提高阻燃效果。如氢氧化铝与三氧化二锑、三溴苯氧基丙烷、氢氧化镁等阻燃剂并用，大大提高阻燃效果。

用钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂处理氢氧化铝的表面，或者用异氰酸、烷基乙烯酮处理其表面，都能提高母粒性能。氢氧化铝的粒径大小也影响其阻燃性能，如在同一份数填充情况下，粒径分别为 5 μm、1 μm 以下时，则阻燃材料的氧指数分别为 28 和 33。

另添加 0.2%～1.5%的抗氧剂与氢氧化铝并用，也有协同阻燃作用。

2）氢氧化镁　其阻燃作用与氢氧化铝相类似，只是氢氧化镁的分解温度为 340℃，高于氢氧化铝（分解温度为 200℃）。常与氢氧化铝按 1:1 比例并用，则协同阻燃效果好。

3）三氧化二锑　应用面最广，也叫锑白，为白色粉末，常与含溴或含磷阻燃剂并用，达到协同阻燃效果。目前超细级阻燃三氧化二锑的技术标准为：纯度≥99.5%、粒径≤2 μm，晶型结构为立方型。此外还有纳米级超微细胶体三氧化二锑，其阻燃效果更加优越。

4）氧化硅　即气相法白炭黑，兼有阻燃和补强作用，主要是在燃烧时，形成二氧化硅的覆盖层，起绝热屏蔽作用。与卤化物阻燃剂并用，协同效果较好。如用于聚苯乙烯制品。

5）三氧化二铁　常与卤化物阻燃剂并用，协同效果好，如用于 ABS 制品。

6）滑石粉　常与其他阻燃剂并用。

3.1.3 其他阻燃剂

1）氯化石蜡　兼有增塑剂和阻燃剂两种功效，当氯含量为 65%～70%时，为阻燃剂，呈淡黄色粉末。氯含量低于上述值时，为液体状，是增塑剂。

2）氯化聚乙烯（CPE）　在高氯含量时（68%以上），可作为聚烯烃、ABS 等塑料的阻燃剂；在低氯含量时（35%～40%），主要用于 PVC 材料的增韧剂。所以在选用 CPE 时一定应注意。

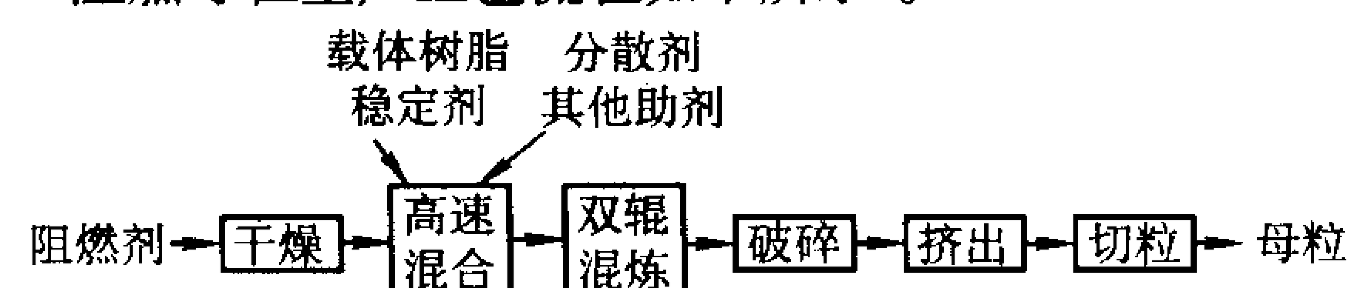
3）红磷　经过处理（如微胶囊化）的红磷，阻燃效果很好，制品燃烧后无烟，与其他无机阻燃剂相比，用量要少得多。但因其与塑料的相容性差，使用范围受到一定的限制。红磷的添加量在一定范围内，阻燃效果优异，如红磷在聚乙烯中含量为 8%时，其氧指数由原来的 18.6 提高到 26.2，但含量超过 8%后，氧指数反而下降至 21～24，这点应注意。

无机阻燃剂的发展方向是超细化和表面处理精细化，如纳米级超微细胶体三氧化二锑就是一例。有机阻燃剂是向低卤化、非卤化、低发烟、高效、低毒及廉价方面发展。

阻燃剂一般占母粒的 50%左右。

3.2 生产工艺流程

阻燃母粒生产工艺流程如下所示。



主、辅阻燃剂先放入已预热至 80～90℃的高速混合机内烘干 10～20 min，然后加稳定剂、载体树脂、分散剂及其他助剂于 80～100℃混合 10～15 min；热粉料置于双辊塑炼机上混炼，混炼温度由载体熔点决定，一般应比熔点高 20℃左右，混炼 5～10 min，混炼均匀后下片、粉碎，再经挤出机挤条、切粒、干燥，经检验合格为母粒成品。

主要设备有：料斗式干燥机、高速捏合机、开放式双辊塑炼机、塑料破碎机、双螺杆或单螺杆挤出机、切粒机、烘箱等。

3.3 产品质量标准

外观：光洁均匀、色泽一致；熔体流动速率：≥17 g/（10 min）；含水率：≤0.15%；耐热性≥260℃；一般阻燃母粒外形尺寸：直径 ϕ（2～4）mm，长度为 3～5 mm，熔点≥130℃，熔体流动速率≥20 g/（10 min），水分≤0.2%，损毁长度≤150～200 mm，续燃时间≤5～15 s，阻燃时间≤5～10 s 等。

3.4 应用及举例

阻燃母粒有许多种类，如填充型阻燃母粒、聚烯烃阻燃

母粒、聚苯乙烯阻燃母粒、粒状赤磷阻燃母粒、ABS阻燃母粒、抗静电型阻燃母粒等。广泛应用于建筑、交通、电器、煤矿及日用等领域。

例如对于聚烯烃而言，要达到自熄时所需用的阻燃剂量如下。

1）单一体系　磷类5%、氯类40%、溴类20%。

2）并用体系　磷和氯并用：(2.5+9)%；
磷和溴并用：(0.5+8)%；
氯和锑并用：(8+5)%；
溴和锑并用：(6+3)%。

一般阻燃母粒的基础配比为：

载体树脂（HDPE，MFR值为15～40）100
阻燃剂（十溴联苯醚）10
协同阻燃剂（三氧化二锑）10
主抗氧剂（1010）0.1
辅助抗氧剂（DLTP）0.2
分散剂（聚乙烯蜡）2
润滑剂（硬脂酸）1

有时在阻燃母粒中再添加其他助剂，成为专用母粒，如添加抗静电剂，即成为双抗母粒（抗静电、抗燃烧）。

3.5 使用建议

将阻燃母粒与原料树脂以1:4～1:10（根据阻燃要求和树脂品种而定）混合均匀，烘干后即可使用。

4 抗静电母粒

表2.8-11列出塑料制品抗静电的具体要求。塑料静电消除按采用方法的不同，可分为内加型和外涂型两大类。其中，以内加型抗静电应用最为广泛。但由于大多数抗静电剂的熔点低于树脂，且有强烈的外润滑作用，如果在成形加工时直接添加会造成加工困难，故最好以抗静电母粒形式加入到树脂中为宜。

表2.8-11 塑料制品抗静电的具体要求

体积电阻率 /Ω·cm	带电现象	应用目的	举例
$>10^{13}$	静电	绝缘制品	电缆
$10^{12}\sim10^{13}$	带电	防止静电下静电危害	防尘
$10^{10}\sim10^{12}$	带电迅速衰减	防止静电下静电危害	膜
$10^{8}\sim10^{9}$	不带电	防止静电蓄积	电子元件、包装膜
$10^{7}\sim10^{8}$	不带电	赋予导电性	导电剂
<1	不带电	电磁屏蔽	电器外壳

4.1 抗静电剂的配用

目前使用的抗静电剂绝大多数都是表面活性剂，按化学结构分为：阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子型和高分子型等。其中阳离子型应用较多，消除静电效果明显，但耐热性较差，非离子型耐热性较好，应用更广泛。另外各种导电填料也是一种抗静电剂。

4.1.1 阴离子型抗静电剂

1）抗静电剂P　烷基磷酸酯二乙醇胺盐，本品为棕黄色黏稠膏状物。易溶于水及有机溶剂，有一定的吸湿性。

2）醇醚磷酸单酯　无色或淡黄色黏稠液体。

4.1.2 阳离子型抗静电剂

1）抗静电剂SN　硬脂酰胺丙基二甲基-β-羟乙基铵硝酸盐。淡黄色或琥珀色液体，pH值为4～6，相对密度0.95，在180℃以上开始轻微分解，250℃剧烈分解。适用于硬质聚氯乙烯、抗冲击聚苯乙烯、丙烯酸树脂、ABS树脂、聚乙烯、聚丙烯和聚酯等多种塑料。一般用量为0.5%～2%。

2）抗静电剂LS　(3-月桂酰氨丙基）三甲基铵硫酸甲酯盐。白色结晶粉末。相对密度1.121，熔点99～103℃，开始分解温度为235℃。其消除静电效能高，热稳定性和流动性好，与树脂容易混合。一般用量0.5%～2%。

3）抗静电剂TM　三羟乙基甲基铵硫酸甲酯盐。淡黄色黏稠油状液体。易溶于水，有吸湿性。一般用量0.2%～0.5%。

4.1.3 非离子型抗静电剂

单硬脂酸甘油酯：白色或淡黄色蜡状固体，熔点56～58℃。

脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚等。

4.1.4 两性离子型抗静电剂

烷基二羧甲基胺乙内酯、十二烷基二甲基甜菜碱等，它们在一定条件下既可以起到阳离子型抗静电剂的作用，又能起到阴离子型抗静电剂作用。

4.1.5 高分子型抗静电剂

乙二胺的环氧乙烷、环氧丙烷加成物，聚4-乙烯吡啶型聚皂，辛烷基苯乙烯和苯乙烯磺酸共聚型聚皂等，用得较少。

4.1.6 复合型抗静电剂

1）ASA-150　非离子和阳离子复合型抗静电剂，为微黄色或黄色膏状物，可溶于苯、甲苯、二甲苯、氯仿等有机溶剂，微溶于水。可用于聚氯乙烯、合成橡胶及天然橡胶、各种聚烯烃包装制品中，一般用量为0.2～5份。

2）ASA-51　烷基胺环氧乙烷加成物为主体的复合物。常温下为淡黄色蜡状物，分解温度在350℃以上。适用于聚烯烃类塑料，特别适用于BOPP膜生产和使用，可使表面电阻明显降低，一般用量：容器为2～5份，薄膜为0.3～1.0份。无味，无毒，可用于直接接触食品的包装材料中。

抗静电剂是吸湿性化合物，因此在塑料成形加工之前，各种助剂、物料应尽量干燥，或在配料前应进行热风干燥，以免影响抗静电效果。

另外各种导电填料也是一种抗静电剂。其主要品种有以下几种。

1）炭黑　炭黑本身的体积电阻虽然在0.1～10Ω之间，但并非所有的炭黑都可以作成导电塑料，而是由炭黑的结构、粒子尺寸大小、粒子分布及表面化学性质而定；炭黑在树脂中只有形成链状网络，才能形成导电通路。一般常用乙炔炭黑作为导电炭黑，这是一种成本低廉、原料易得的抗静电剂。炭黑的添加量与电阻率的下降并不成直线关系，一般添加量在10%以下即可。

2）石墨粉　与炭黑性质相接近。

3）金属纤维类　如黄铜纤维、铝合金纤维、不锈钢纤维、镍纤维等。一般纤维的长径比越大时，则在相同填充量情况下，导电性越好。

金属粉末类、金属箔片类均可作为导电材料，金属粉末与金属纤维并用，可改善分散性能，提高导电效果。

镀铝、镀镍、镀银的玻璃球，玻璃纤维，云母片等均为导电材料，用于特殊制品场合。

碳纤维表面电镀金属镍，再用聚苯醚树脂涂覆后，与聚氯乙烯混合，可制成屏蔽材料。在云母纤维上镀45%质量的镍，然后添加到聚丙烯中，可制成导电塑料。

目前，抗静电剂存在的问题是：与某些阻燃剂并用会失效；有的在高湿度环境下才会起作用；有些持久性差；有些加工性、分散性差等，因此，开发持久、高效、多功能、化学稳定、高性能、低成本、低毒或无毒、浓缩性抗静电母料是重点课题。

如 SPECTRATECH PM11955 是一种以 LLDPE 为载体的食品医药级抗静电母粒，不需用表面处理，且易于印刷和热封，综合性能较好。

ATMER 7000 是一种超浓缩抗静电剂，分散性好，且易于成形加工。

4.2　应用及举例

聚烯烃抗静电母粒配方：

LDPE	抗静电剂	分散剂	其他
70	24	4	2

抗静电剂为油状液体 HCD-520 型，直接加入挤出机，容易造成螺杆打滑，必须先加入处理剂进行吸收。分散剂选择聚乙烯蜡。

在 PP 中加入 10%时，表面电阻为 1.4×10^{8} Ω，体积电阻为 2.8×10^{10} Ω·cm；在 LDPE 中加入 10%时，表面电阻为 3.8×10^{7} Ω。

LDPE	导电乙炔炭	偶联剂 KR-9S	聚乙烯蜡分散剂	硬脂酸
100	40	0.4	3	0.8

一般在聚乙烯中加入上述母粒 10 份，则制品的体积电阻率可降至 10^{12} Ω·cm。

5　抗菌母粒

5.1　抗菌剂的种类及配用

塑料用抗菌剂大体上可分为无机系、有机系两大类。

5.1.1　无机抗菌剂

无机抗菌剂利用银、铜、锌等本身具有抗菌能力，通过物理吸附或离子交换等方法，将银、铜、锌等离子金属（或其离子）固定在沸石，硅胶等多孔材料表面制成抗菌剂。根据细菌类型不同而异，如对大肠菌、霉菌、葡萄球菌、绿脓菌等细菌作用较明显。银离子的杀菌作用是：当银离子和细菌接触时，强烈地吸附细菌，使细菌上的酶被转化而失去活性，该酶是细菌的呼吸系统关键，因此使细菌迅速死亡。

另外二氧化锆、磷酸二氢铵、碳酸锂等为基础原料制成的杀菌材料，目前也已问世，该杀菌剂耐高温、耐酸碱优良。

5.1.2　有机抗菌剂

主要品种有香草醛或乙基香草醛类化合物，常用于聚乙烯类食品包装薄膜中，起抗菌作用。添加量一般为 0.01～0.1 份左右；若制成有机抗菌母粒时，则添加量可扩大到2～10 份。

也有用醋酸洗必泰作为抗菌剂，将其吸附在超细碳酸钙表面上，再加分散剂而成。该抗菌剂对痢疾杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及枯草杆菌的杀菌效果均很好，只是有效期稍短些，低于半年时间。可配合无机抗菌剂使用，以延长其有效期。

另外，甲氧苯青霉素也是一种广泛使用的抗菌剂，它能有效地对付黄色葡萄球细菌，可用于防止医院内的传染，将其添加到塑料制品中，可制成各种抗菌塑料制品。

5.2　产品质量标准

表 2.8-12　抗菌母粒主要质量指标

项　目	指　标
外观	光洁均匀、色泽一致
熔体流动速率	2～9 g/（10 min）
含水率	≤0.15%
耐热性	>220℃
耐候性	≥4 级

5.3　应用及举例

LDPE	LLDPE	银离子抗菌剂	聚乙烯蜡	硬脂酸
70	30	30	2	1

该抗菌母粒性能较好，有效期可达 10 年以上。广泛用于家电行业、电信行业及化学建材等的塑料制品中，添加量为 10 份左右。

5.4　使用建议

1）将抗菌母粒按建议比例和塑料基料混匀，加入注塑机料斗。

2）参照树脂温度，预烘 2 h 后连续加工即可。

6　农用膜专用母粒

6.1　长寿母粒和耐候母粒

1）长寿母粒　长寿母粒顾名思义就是延长农田膜寿命的母粒，也称抗紫外线母粒。其主要组成为光稳定剂、载体塑料、分散剂、抗氧剂等。光稳定剂可选用紫外线吸收剂（如二苯甲酮类）、碎灭剂（如 Irgastab 2002）、自由基捕获剂（受阻胺类），也可采用两种光稳定剂复配，有协同效应。目前在农膜上较多采用的是受阻胺类光稳定剂，有效寿命可达 18 个月。

2）耐候母粒　也叫耐老化母粒，它与长寿母粒的区别仅在于前者在后者的基础上，多添加抗氧剂等助剂，使制品的耐气候老化性能更加优越。

6.1.1　产品质量标准

外观：象牙色或浅黄色圆柱状颗粒；熔点：115～125℃；易挥发物≤0.4%。

6.1.2　配方举例

1）长寿母粒参考配方

LDPE	UV-531	UV-326	钛白粉	低分子量聚乙烯蜡
100	5	4	7	2

2）耐候母粒参考配方

LDPE	GW540（光稳定剂）	抗氧剂 1010	分散剂	钛白粉	白油
100	12	15	2	10	1

6.2　转光母粒和彩色母粒

1）转光母粒　也叫蓝光母粒。其中含有光转换剂，其作用原理是将自然界太阳光中的短波长或紫外线光转换成对植物生长发育有利的波长的光或蓝色光、红外线光或近红外线光（波长为 420～550 nm），从而促进农作物的光合作用，提高棚内温度，增加温度场效应。

2）彩色母粒　为提高农作物产量和改变作物质量，应该选用不同颜色的农、地膜，以适应不同作物的要求，添加专用彩色母粒。该母粒与普通色母粒不同之处在于：除颜色外，还添加农作物需要的除草剂、防老化剂、防雾滴剂、防霉剂等，根据具体作物要求而选用上述某些助剂。

蓝色膜常用于水稻育秧，移栽后返青快，还可用于覆盖花生、土豆、草莓、棉花等。

紫色膜常用于冬春季节温室或大棚的韭菜等绿叶蔬菜栽培等。

红色膜可满足对红光需求量的作物，如覆盖甜菜、韭菜，水稻育秧等。

黄色膜用于覆盖黄瓜，可促进现蕾开花，增加产量，还可覆盖芹菜、茶叶等。

绿色膜可起防除杂草作用，还有一定透光性，起增加温

度作用，常用于辣椒、番茄、茄子、草莓、瓜类等作物。

银灰色膜反射紫外线能力强，能驱避蚜虫，常用于夏秋季节瓜类、棉花、烟草的覆盖。

3）配方举例　转光母粒的参考配方如下：

LDPE	80
LLDPE	20
光转换剂	2
抗紫外线剂	0.1
保温剂（磷酸氢化物和无机氧化物）	1
蓝色颜料（酞菁蓝）	4
分散剂	2

母粒在膜中添加量为2%左右。

6.3　防雾滴母粒和抗黏母粒

1）防雾滴母粒　由于普通聚乙烯农膜在使用中，棚内、外温度差大，棚内壁常凝聚水珠并形成雾状，严重影响大棚的透光率。水珠的凝聚还会滴落到农作物上，诱发病虫害或灼伤植物。防雾滴母粒的加入，可以消除塑料薄膜表面上的水雾，保持塑料薄膜的透明度，促进农作物生长。防雾滴剂的化学组成多数是脂肪酸与多元醇的部分酯化物。常用的多元醇是甘油、山梨糖醇及其酐，常用的脂肪酸为 $C_{11}\sim C_{12}$ 的饱和或不饱和酸。

2）抗黏母粒　也叫开口剂母粒，其中开口剂为硅藻土等，采用挤出造粒法，常用于薄膜制品，以防止薄膜之间相互粘连，以利于使用方便。

防雾滴母粒生产工艺流程有密炼法、开炼法和挤出法，但大多采用挤出法，而且多采用双螺杆挤出机造粒。因为防雾滴母粒中所添加的助剂，如防雾滴剂等都具有一定的润滑性和黏性，与载体树脂相容性差，在混炼输送过程中易打滑，用双螺杆挤出机可克服这些弊端。

3）配方举例

① 防雾滴母粒的参考配方

LDPE	100
山梨糖醇酐单月桂酸酯	10
聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯	10
低分子量聚乙烯蜡	2
酞菁蓝	0.001

使用配比为农用膜 LDPE:防雾滴母粒 = 100:5。

② 抗黏母粒参考配方

LDPE	硅藻土	硬脂酸	偶联剂	石蜡
100	30	1	0.5	0.2

4）使用建议　使用前应在60℃通风干燥1 h，加入母料后薄膜的加工温度调低5～10℃。

6.4　降温和保温母粒

1）降温母粒　过去主要用于聚丙烯纤维中（即丙纶），因当时使用的聚丙烯树脂分子量较高，黏度高，纺丝时温度高达300℃以上才能正常生产，这样容易使助剂、颜料等分解（目前已有生产纺丝专用的高熔体指数聚丙烯树脂）。

所谓降温母粒，则是可使聚丙烯分子量降低的功能母粒，一般可降低聚丙烯纺丝温度30～50℃，改善了纺丝工艺。

降温母粒采用的助剂是过氧化物，常用引发剂A，即二叔丁基过氧化物（DTBP）。它为微黄色透明液体，沸点110℃，燃点182℃，分解温度：193℃（半衰期1 min）；126℃（半衰期10 h）。

2）保温母粒　该母粒是以保温剂（阻隔剂）为母粒核制造而成。该母粒加入聚烯烃中制成农膜，对透光率影响不大，但在白天能阻隔对农作物有害的紫外线（290～380 nm），夜间又能阻止大量红外线的散失，提高棚内温度。该膜与普通棚膜相比，平均棚温可提高1～2℃，单位产量增加40%～50%，收获期提前10天，有着明显的经济效益和社会效益。

保温性无机添加剂主要有氧化物、氢氧化物和无机盐类等。

常用的氧化物有无水二氧化硅、无水氧化铝、导电性的氧化锌等；氢氧化物主要是氢氧化镁；无机盐类主要有偏磷酸盐、铝酸盐、多孔性硅酸盐等。选用保温剂复配物保温效果更明显，母粒配方中，保温剂用量一般为50%～60%。

3）产品质量标准

外观：白色透明；灰分 $\leqslant 250\times10^{-6}$；水分含量 $\leqslant$ 0.2%；有效成分 $\geqslant$ 1.0%；MFR $\geqslant$ 25 g/（10 min）。

4）配方举例　降温母粒参考配方如下：

PP（MFI = 3）	DTBP	抗氧剂	分散剂
100	3	0.3	0.1

制得的降温母粒在纺丝中添加0.5%～5%。

6.5　降解母粒

光降解母粒是以LDPE为载体树脂，添加光降解助剂如乙酰丙酮的络合物、芳基酮类、含二苯酮的共聚物、氯化聚乙烯、二硫化氨基甲酸酯、十二烷基丁二酸酯、乙酸-醋酸乙烯共聚物、卤素化合物等。通常，促进光降解的助剂可分为光引发剂和光敏化剂两大类，光引发剂能被光子能量所激发，然后分解成为自由基，这种自由基可引起聚合物分子降解；而光敏化剂受激发后，可把它所吸收的能量传递给塑料分子，从而促进塑料分子降解。然而两者很难区分，因为上述很多助剂同时具有光引发和光敏化的双重作用。

光-生物降解母粒是由光敏剂和生物降解剂两部分组成的一类降解母粒，该类母粒兼具光降解和生物降解两种降解功能，是目前降解母粒的发展方向。

配方举例

（1）淀粉母粒（一）

LDPE	淀粉	氧化剂（油酸）
40～60	60～40	2

淀粉应进行表面处理，方法是先用硅氧烷与淀粉悬浮液混合，其混合浆液在80℃下喷雾干燥成粉末。将10份该母粒添加到LDPE中，3～4个月可降解。

（2）淀粉母粒（二）

LDPE	改性淀粉	聚乙烯蜡	促降解剂（玉米油）
39	50	1	10

改性淀粉配方为：

淀粉	铝酸酯偶联剂	硬脂酸钙
97.7%	1.5%	0.8%

使用时可在LDPE中加6%该母粒即可。

干燥后的淀粉，加热到110～130℃，分三次加铝酸酯，每次搅拌10 min，再加硬脂酸钙，搅拌制成改性淀粉。

（3）光降解母粒

LDPE	三苯胍（光敏剂）	月桂酸锡（光敏剂）
90	2～20	40～80

6.6 除草母粒

除草母粒是含有超常量除草剂的塑料功能母粒，用以高效、高质量生产除草地膜。除草母粒的配方如下：

LLDPE	除草剂	分散剂	成核剂
72%	20%	5%	3.0%

常见除草剂有磺酰脲类、脂肪醇聚氧乙烯、醚磷酸钠等。

加入一定量上述母粒的地膜具有良好的物理力学性能及加工性，可有效杀灭杂草，除草率达到85%以上。

7 其他母粒

7.1 加工用母粒

塑料加工母粒是含有超常量加工助剂，以改善塑料加工性能的母粒。加工助剂一般是指高分子材料，它既能改进加工性，也不致损害制品性能。加工助剂按功能可分为促熔型或润滑型两类。前者把外界的剪切力传递给树脂，使大分子解缠，从而降低熔体黏度，提高流动性；后者使聚合物易于与金属剥离，防止物料滞留、结垢。

目前常用的加工助剂有丙烯酸酯类、有机硅和含氟树脂等。根据不同聚合物的熔体特性采用不同类型的加工助剂，如 PVC 一般采用丙烯酸酯类。

用于 LLDPE 农膜、地膜的加工母粒，常用的加工助剂主要有聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（60/40）的共聚物（PPA）、有机硅类和专用蜡类，包括聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、氧化聚乙烯蜡。据报道，LLDPE 中加入 2% PPA 可提高产量，降低加工温度，减少熔体破裂现象。该母粒也可用于 LDPE、HDPE 等的成形加工。LLDPE 加入 0.5%有机聚硅氧烷类加工改性剂可使能耗降低 33.3%，产量提高 84% ~ 107%。

参考配方如下：

LLDPE	含氟树脂	低分子量聚乙烯蜡
100	3	1

也可把 LLDPE 100 改为 80% LLDPE 和 20% LDPE 的复合树脂载体。

该母粒为白色粉末，黏均分子量 1 000 ~ 5 000，熔点 105 ~ 110℃，熔体流动速率为 50 ~ 55 g/（10 min）。

7.2 散香母粒

散香母粒是均匀地分散于塑料基料内的芳香化学品的混合物，是由基料、香精、添加剂三部分组成。由于香精通常为液体，沸点低，易挥发，所以载体树脂采用熔点低于 150℃以下的树脂，如乙烯-乙酸乙烯共聚物（EVA）、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（EEA）等。香精可选芳香酯、芳香醇、高分子量的醛类、羧酸类等。

散香母粒参考配方如下：

EVA	香精（复合型）	高岭土	低分子量聚乙烯蜡
100	40	50	5

挤出造粒温度在低于 150℃下进行。

7.3 发泡母粒

发泡母粒用于制作泡沫塑料，使塑料产生微孔结构。有复合发泡剂，如偶氮二二甲腈胺、偶氮二异丁腈等、润滑剂、分散剂、抗氧剂、着色剂组成发泡母粒，常用于 PE、PP、EVA，如用于 PP 编制袋，手感好，而且可以防止在堆放运输过程中的滑动。

典型配方为：

颜色	本色	彩色
载体树脂	10 ~ 25	10 ~ 25
发泡剂及助发泡剂	15 ~ 25	15 ~ 25
分散剂	5 ~ 15	5 ~ 15
其他助剂	20 ~ 60	20 ~ 60
着色剂	—	8 ~ 50

7.4 光泽母粒

光泽母粒也叫光亮母粒或增亮母粒，采用聚醚类、高级脂肪烃、酰胺化合物、碱式重金属盐、十八醇等光泽剂，再配以载体树脂、活性剂等助剂而成。光泽剂在母粒中的添加量为 20%左右，光泽母粒在制品中添加量不能太多，否则会影响制品的印刷性能。

在 HIPS 中加入 5%的光泽母粒，可提高光泽值 35%。

7.5 保鲜母粒

保鲜母粒常用于水果、食品等包装用塑料材料中。是以活性炭、高锰酸钾、二氧化硅、麦饭石等助剂与载体树脂 LDPE 经混合，塑炼，造粒而成。活性炭为多孔结构，对气体、蒸汽或胶状固体有强大的吸附能力，吸收异味，可起脱色、净化包装物的作用。高锰酸钾主要作消毒剂，起漂白、吸收有害气体的作用。麦饭石是一种健身、祛病的药石，能释放人体需要的微量元素，同时能吸附有害的重金属离子，起净化作用。

以上三种保鲜剂，加入流动性好的 LDPE 作载体树脂，再加入分散剂、填充剂，如 SO_2 等制成保鲜母粒。该母粒加入聚烯烃中制成保鲜透气性好、吸附性好、保鲜期长的保鲜膜。保鲜母粒在薄膜中添加量一般为 2 ~ 10 份，根据具体品种及保鲜期时间而定。在温度为 0 ~ 35℃、湿度为 85% ~ 95%时，物品的保鲜期为 7 ~ 90 天。

7.6 抗铜母粒

抗铜剂也叫铜抑制剂或金属离子钝化剂。它是一种能与铜离子生成络合物的螯合剂，使铜离子形成络合物而失去其活性。如亚水杨基乙二胺、苯并三唑等。

铜抑制剂 MD-1024，化学名称为 *N*，*N'*-双（3，5-二叔丁基-4-烃基苯基）丙酰肼，其外观为白色结晶状粉末，熔点 227℃。由于分子内含有受阻酚和钝化金属离子的肼基两种官能团，因此具有抗热氧和抗铜害两种功能。它不着色，不污染，适用于聚烯烃、聚酯、聚酰胺和电线电缆包覆材料。MD-1024 尤其对在较低温度下使用的高密度聚乙烯制品显示了优异的钝化重金属离子稳定效果。

其参考配方如下：

配方（一）

PP	抗铜剂	聚乙烯蜡	抗氧剂 1010	辅助抗氧剂 DLTP
100	15	2	0.1	0.3

配方（二）

组分	用量
LDPE	80
HDPE	15
LLDPE	5
亚水杨基乙二胺	10
抗氧剂 1010	0.2
辅助抗氧剂 DLTP	0.3
硬脂酸	0.6
聚乙烯蜡	5

7.7 防霉母粒

防霉母粒也叫防腐母粒。其作用是抑制微生物、霉菌的侵蚀，延长制品寿命。常用于埋于地下的电缆护套料、冰箱密封条、潮湿环境下应用的塑料制品等。防霉剂的种类有：有机锡化合物、季铵化合物、有机汞化合物、硫醇类、铜或砷的化合物等。

母粒中防霉剂的添加量为15%～20%。

编写：邬素华（天津科技大学）

第 9 章　废旧回收塑料

1　回收方法

塑料的回收利用是减轻白色污染、节省资源的有效途径，随着人们对塑料回收重要性的深入认识和对回收技术的不断研究，所取得的经济效益和社会效益也越来越明显。塑料回收方法大致上可分为三种：物理回收、化学回收和能量回收。物理回收又称为机械回收，是在不改变原有塑料结构的基础上进行再加工的过程。化学回收是以水解或是热解的方式将废旧塑料解聚后回收单体和低分子物。而能量回收则是通过焚烧获取废旧塑料中的能量。

从上述三种回收方法的过程可以看出，物理回收设备投资少，工艺简单，易实现产业化。化学回收工艺上要复杂得多，与之相关的许多技术问题尚在研究中。而废旧塑料焚烧时，会放出有害气体，造成二次污染，因此，从技术角度和资源利用角度出发，目前应选用物理回收方法。

1.1　物理回收

物理回收是将收集到的废旧塑料经粉碎、清洗、干燥等工艺过程去除杂质后，重新熔融加工成制品，或以一定比例掺入新料中用于生产新产品，工艺流程如图 2.9-1 所示。

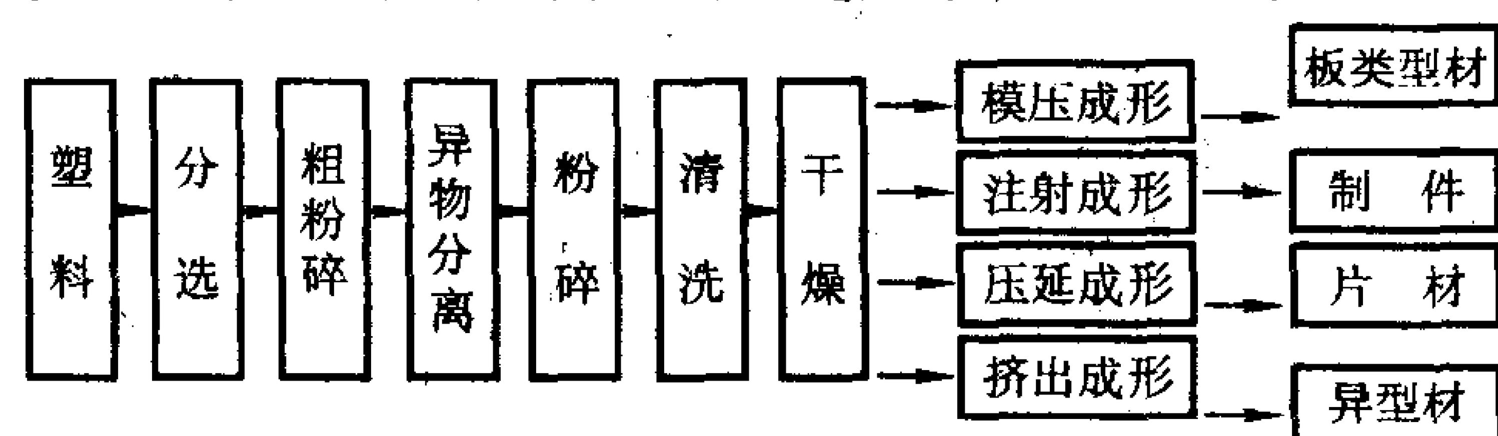


图 2.9-1　废旧塑料物理回收工艺过程

塑料制品在成形加工过程和使用过程中会受热、氧、机械力等作用引起老化，导致表观性能、力学性能、介电性能等下降。性能下降程度的大小取决于使用环境及使用时间，因此在使用回收塑料生产制品时，必须充分考虑塑料性能方面的变化。引起塑料老化的因素及作用机理见表 2.9-1。

表 2.9-1　塑料的老化

类别	因　素	作 用 机 理
光老化	紫外线	使聚合物裂解，发生自由基链反应
热老化	热、氧	交联、断链、解聚
机械降解	应力	应力引起断链，产生自由基
化学降解	酸、碱等	破坏分子结构，抽取材料中的稳定剂
辐射降解	X 射线、γ 射线、高能电子束	断裂、交联
生物降解	微生物	生物物理、生物化学协同作用

根据废旧塑料的来源和组成，物理回收可分为单一回收和复合回收。

单一回收的原料来源有两种途径，一是塑料成形加工过程中产生的边角料、残次品等，二是某些回收制品如 PET 塑料瓶等，经分选后可获得组成单一的材料，这些材料经粉碎清洗后，可直接生产出性能较好的制品，或按一定比例加入新料中，制备新产品。一般不会对产品性能造成明显影响。

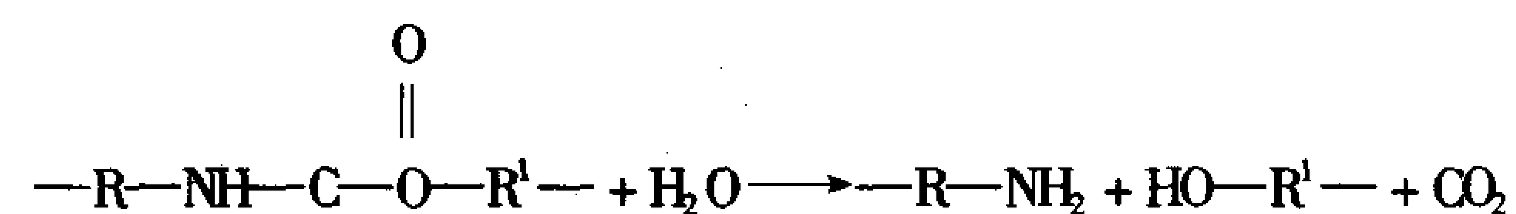
回收所得废旧塑料通常为多种材料的混合物，难以分离达到组成单一的程度，这些材料的回收利用方法主要是制备塑料合金，即通常所称的复合回收，当混合物中各组分的性质相差较大时，可加入相容剂提高各组分之间的相容性。还可以根据制品性能要求，加入稳定剂、增塑剂、增强改性剂等。

1.2　化学回收

化学回收是经热或水、醇等物质的作用使高分子发生降解反应，形成低分子量的气体或液体。化学回收大致分为热分解和化学分解两种，热分解可回收到化工原料和燃料，有隔绝空气状态下的热分解法和氢气氛中的热分解等；化学分解根据所用催化剂或溶剂的不同分为水解、醇解等，可回收单体。

（1）化学分解　废旧塑料的化学分解就是使用催化剂或溶剂使废旧塑料重新还原为单体的过程，又称为解聚。化学分解要求所提供的废旧塑料比较清洁和单一，分解产物组成较简单，不需要特殊分离和精制，适用的废旧塑料主要为丙烯酸酯类。

1）水解　所谓水解就是在水的作用下使缩聚或加聚物解聚成为单体的过程，因为水解是缩合反应的逆反应，那些含有对水解反应敏感基团的废旧塑料，均可被水解，这类聚合物主要有聚氨酯、聚酰胺、聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯等，它们在通常使用条件下较稳定，在特殊条件下，可以通过水解回收单体。如聚氨酯水解可得到二胺、二氧化碳和多元醇。



$$-R-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R^1-+H_2O\longrightarrow -R-NH_2+HO-R^1-+CO_2$$

聚氨酯水解，尤其是含有氨基甲酯和/或脲或异氰酸酯键的聚氨酯，二胺或多胺和多元醇的理论得率可达 85% ~ 90%，产物经分离可得到纯单体。

2）醇解　醇解是由单醇或二元醇对聚合物长分子链进行化学反应，通过酯化作用等途径将长分子链分裂。醇解的优点是产物可不经分离提纯过程而直接用于新产品生产。

废聚氨酯泡沫在乙二醇的作用下，可在 185 ~ 200℃时醇解，在这种醇解过程中，包括聚氨酯泡沫中碳酸酯基团同乙二醇溶液的酯基转移，此反应产物较单一，即多元醇混合物，这种混合物无需分离即可再次使用，使用醇解回收的乙二醇生产的泡沫与用纯净乙二醇生产的泡沫性能基本一致。

废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯醇解回收可获得对苯二甲酸和乙二醇，用它们生产聚对苯二甲酸乙二醇酯，其质量与新料相同。

在聚对苯二甲酸乙二醇酯的醇解中，有用甲醇为溶剂的甲醇分解法，用乙二醇为溶剂的糖原醇解法。

（2）热裂解

热裂解是利用热的作用将大分子裂解成小分子的过程，热裂解的主要目的在于裂解制油。裂解反应是吸热反应，热量的提供方法有直接法和间接法两种。分解方式有转炉法、螺旋式、催化式等，各种分解方法及产物特性见表 2.9-2。

表 2.9-2 废旧塑料热裂解方式及产物

项 目	槽型法（三菱重工）	聚合浴法（川崎重工）	高频加热法（三洋电机）	流化床法（住友重机）	流化床（日挥）	分解炉（三井造船）	转炉法（神户制钢）
原料	PP	PE（90），PVC（10）	PE（50），PP（25），PS（25）	PE（50），PP（25），PS（25）	PS	PE	轮胎
给料形式	300～350℃溶解槽	固体	微波熔融 250～270℃	破碎物	破碎物	100℃以上泵送	破碎物
处理量/kg·h⁻¹	170	200	128	103	200	1 000	158
裂解温度/℃	550	400～450	510～560	450	480		600
气体产物质量分数/%	4.4	13.3，HCl5.1	14.4				10.0
液体产物质量分数/%	95.1	79.0	68.3	74.0	75.3	85.0	50.0
残渣质量分数/%	0.5	2.6	17.3				40.0
油密度/g·cm⁻³	0.77		0.80～0.83	0.81	0.91	0.77～0.79	0.92
发热量/kg·g⁻¹	46.74		46.02	42.05	39.75	46.02	41.88

1.3 能量回收

有机高分子大都是以C原子为主链的高分子，分子内储存大量能量，通过焚烧的方式将其化学链破坏，便可将能量释放出加以利用。通过焚烧，可以减少其80%的质量和90%以上的体积，使可燃废料成为惰性残渣再进行填埋处理。燃烧热的主要利用途径有家庭取暖、工业加工或发电。

废旧塑料的焚烧处理需要专门设计的焚烧炉，根据炉体的结构不同，主要有底面燃烧多级焚烧炉、连续转炉式多级焚烧炉、流动层式焚烧炉等，这些焚烧炉的炉床与炉壁内必须能承受1 100℃左右的高温。

2 塑料简易鉴别方法

废旧塑料来源丰富，品种繁多，只有将其进行鉴别分类，才能得到有效处理回收。鉴别塑料种类的方法有许多种，简易鉴别法主要有：①外观鉴别法；②燃烧鉴别法；③溶解鉴别法。

2.1 外观鉴别法

外观鉴别法称经验鉴别法，是通过观察塑料制品的外观特征，如透光性、硬度、光泽等加以区别。根据经验及塑料的特点和应用领域，可以区别塑料制品的种类，如透明硬质塑料一般是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚苯乙烯（PS），透明饮料瓶一般由对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚氯乙烯（PVC）制成，而模糊不透明的食物包装容器主要由聚乙烯（PE）等制成。各种常用塑料的外观特征见表2.9-3。

表 2.9-3 常用塑料的外观特征

塑料名称	手 感	眼 看	敲击回声
聚乙烯（PE）	具有蜡样光滑感，划后有痕迹，柔软，有延伸性，可弯曲，但易折断，MDPE、HDPE较坚硬，刚性及韧性好	LDPE的原材料为白色蜡状物，透明，HDPE为白色粉末状或半透明颗粒状树脂，在水中漂浮	音低沉
聚丙烯（PP）	光滑，划后无痕迹，可弯曲，不易折断，拉伸强度与刚性较好	白色蜡状，半透明，在水中漂浮	响亮
聚苯乙烯（PS）	光滑，性脆，易折断	玻璃般透明，耐冲击性，无光泽，在水中下沉	用指甲弹打有金属声
聚氯乙烯（PVC）	硬制品加热到50℃时就软，可弯曲，软制品会下沉，有的有弹性	透明，制品视增塑剂和填料而异，有的不透明，具有耐化学药品性	
ABS	硬质材料坚韧，质硬，刚性好，不易折断	乳白色或米黄色，非晶态，不透明，无光泽，在水中下沉	清脆
有机玻璃（PMMA）	加热到120℃可自由弯曲，可手工加工，坚硬不易碎	玻璃较透明，外观美，在水中下沉	易碎，用手弹打有声音
聚酰胺（PA-06、PA-66）	表面硬，有热感，轻轻触打时不会折断	乳白色，胶质状，加热到250℃以上时成水饴状，在水中下沉	低沉
聚四氟乙烯（PTFE）	有润滑感	白色蜡状，透明度较低，光滑，不吸水，耐候性极佳，在水中下沉	低沉
聚氨酯（PC）	随形状不同而异	有泡沫、弹性体、涂料、合成革等五种形态，形状各异，在水中有的下沉，有的漂浮	低沉

续表 2.9-3

塑料名称	手　感	眼　看	敲击回声
聚碳酸酯（PC）	有金属感，较硬，弯曲时的抵抗力大，耐冲击，韧性强	白色结晶粉末，浅黄色至琥珀色，透明，固体，制品接近无色	较响
不饱和聚酯（UP）	随品种不同而异，制品硬而光滑	有通用型、透明型、胶衣型多种，具有防腐、韧性、柔性、耐热性、自熄性，无色或黄色，光亮外观随品种不同而异，在水中下沉	有些制品发叮当响声
环氧树脂	随类别不同而异	透明，低分子质量为黄色或琥珀色高黏度透明液体，对金属黏结力强	
纤维素塑料	有热感，不易伸长，弯曲后立即复原，表面硬而韧，浸水后稍软化	水白色，胶质状，在水中下沉	低沉
脲甲醛树脂（UF）	压制件硬，胶为液体	半透明，压制件为白色，染色者发亮，在水中下沉	低沉
三聚氰胺甲醛树脂（MF）	硬	压制件为白色，染色者发亮，在水中下沉	低沉

2.2　燃烧鉴别法

燃烧鉴别法简便易行，是识别废旧塑料种类的有效方法。用镊子夹住试样，慢慢伸向酒精灯火焰上，根据燃烧的难易程度、火焰的颜色、烟的浓淡、气味及离火后的燃烧情况等，可以判断出属于哪种塑料，如表 2.9-4。

表 2.9-4　塑料的燃烧鉴别法

塑料种类	燃烧难易	离火后情况	火焰特征	气味	其他特征
聚乙烯	容易	继续燃烧	顶端黄色，底部蓝色（蓝芯），无烟	类似石蜡燃烧气味	熔融滴落
聚丙烯	容易	继续燃烧	顶端黄色，底部蓝色，少量黑烟	石油气味，蜡味	熔融滴落
聚氯乙烯	容易	离火即灭	黄色，底部绿色，喷溅绿色和黄色火星，冒黑烟	有氯的刺激性气味	软化
聚偏氯乙烯	很难	离火即灭	黄色，边缘绿色，溅黄色火星	有氯的刺激性气味	软化
聚酯（PET）	容易	继续燃烧	黄色，边缘蓝色，黑烟	特殊气味	微微膨胀，有时会破裂
聚苯乙烯	容易	继续燃烧	橙黄色，浓黑烟，有黑炭灰	苯乙烯气味	软化，起泡
ABS	容易	继续燃烧	黄色，似红棕色，黑烟	特殊气味，有苯乙烯气味	软化，烧焦
聚四氟乙烯	不燃				
聚三氟氯乙烯	不燃				
聚甲烯丙烯酸甲酯（PMMA）	容易	继续燃烧	浅蓝色，顶端白色，并带有劈啪声	强烈花果臭，腐烂蔬菜臭	熔化，起泡
聚乙烯醇缩甲醛	容易	继续燃烧	底部蓝色，顶端黄色	特殊气味	熔融滴落
聚酰胺	慢慢燃烧，不易点燃	慢慢熄灭	蓝色，顶端黄色，燃烧带劈啪声	似羊毛、指甲角等烧焦的气味	熔融滴落后能拉丝，起泡
聚甲醛	容易	继续燃烧	顶端黄色，底部蓝色	强烈的甲醛味，鱼腥臭	熔融滴落
聚碳酸酯	慢慢燃烧	慢慢熄灭	亮黄色，黑烟炭束	特殊气味及花果臭	熔融起泡
醋酸纤维素	容易	继续燃烧	暗黄色，少量黑烟	乙酸味	熔融滴落
硝酸纤维素	极易	继续燃烧	黄色	很快	全部烧完
乙基纤维素	容易	继续燃烧	黄色，边缘蓝色	特殊气味	熔融滴落
丁基纤维素	容易	继续燃烧	黄色，黑烟	特殊气味	软化，破裂
乙酰丁酸纤维素	容易	继续燃烧	亮黄色火焰	熄灭后试样有乙酸和丁酸气味	熔融滴落

续表 2.9-4

塑料种类	燃烧难易	离火后情况	火焰特征	气味	其他特征
酚醛树脂（铸件）	难	自熄	黄色火花	酚味，并有强烈的甲醛味	开裂，色加深
酚醛树脂（木粉）	慢慢燃烧	自熄	黄色	木材和苯酚味	膨胀，开裂
酚醛树脂（布基）	慢慢燃烧	继续燃烧	黄色，少量黑烟	布和苯酚味	膨胀，开裂
酚醛树脂（纸基）	慢慢燃烧	继续燃烧	黄色，少量黑烟	纸和苯酚味	膨胀，开裂
脲醛树脂	难	自熄	浅黄，边缘浅蓝绿色	特殊气味并伴有甲醛味	膨胀破裂，燃烧处变白色
三聚氰胺甲醛树脂	难	自熄	淡黄色	特殊气味，并伴有甲醛味	膨胀破裂，燃烧部分的边缘变白
环氧树脂	慢慢燃烧	继续燃烧	黄色，黑烟，喷溅黄色火星	刺鼻的酚类气味	燃烧处变黑

2.3　溶解鉴别法

高分子材料的结构不同，在各种溶剂中的溶解性也不同，根据这一特点，可以判断塑料的类别，一些高分子材料的溶解性如表 2.9-5 所示。

表 2.9-5　一些高分子材料的溶解性

高分子材料	溶　剂	非　溶　剂
聚乙烯	甲苯（热）、二甲苯（105℃）、1-氯萘（≥130℃）、四氢萘（热）、十氢萘（热）、二氯乙烷	汽油（溶胀）醇类、醇类、醚类、环己酮
聚丙烯	芳香烃（甲苯，90℃），氯代烃（1-氯萘，130℃）、四氢萘（135℃）、十氢萘（120℃）	汽油、酯类、醇类、环己酮
无规聚丙烯	烃类、乙酸异戊酯	醋酸乙酯、丙醇
聚苯乙烯	苯、甲苯、三氯甲烷、环己酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二硫化碳、甲乙酮、汽油、二氧六环、四氢呋喃、吡啶	脂肪烃、低级醇、乙醚
聚氯乙烯	甲苯、氯苯、环己酮、甲乙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺	甲醇、丙酮、庚烷、乙酸丁酯、二氧六环
氯化聚氯乙烯	乙酸乙酯、环己烷、二氯甲烷、甲苯、四氢呋喃、丁酮	乙醇
聚四氟乙烯	碳氢化合物（热，$C_{21}F_{44}$）	几乎所有溶剂
聚氟乙烯	环己酮、二甲基甲酰胺	脂肪族烃类
聚偏氟乙烯	二氧六环、正丁胺、DMSO、DMAC	
聚三氟氯乙烯	甲苯（热）、二甲苯（130℃）	
聚乙烯醇	水、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜	烃类、甲醇、乙醚、丙酮
聚乙烯醚类	苯、乙醇、氯仿、丙酮、环己酮	
聚醋酸乙烯酯	苯、三氯甲烷、甲醇、丙酮、醋酸丁酯	乙醚、石油醚、丁醇
聚乙烯异丁醚	异丙醇、甲基乙烯酮、三氯甲烷、芳香族烃类	甲醇、丙酮
聚丙烯酸	水、乙醇、稀碱类、甲醇、二噁烷、二甲基甲酰胺	烃类、甲醇、丙酮、乙醚
聚丙烯腈	二甲氨基甲酰胺、二甲基亚砜、浓硫酸、水	醇类、乙醚、水、烃类
聚丙烯酰胺	水	甲醇、丙酮、醇类、酯类
聚丙烯酸酯类	氯仿、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、芳香烃	汽油
聚甲基丙烯酸甲酯	二氯乙烷、氯仿、甲酸、乙酸、乙酸乙酯、低级酮、四氢呋喃、四氢萘、二氧六环、苯、甲苯	脂肪族醇（甲醇、乙醇）、乙醚、石油醚
聚异丁烯	己烷、苯、四氯化碳、四氢呋喃	丙酮、甲醇、醋酸甲酯
聚丁二烯	脂肪族、芳香族烃类	丙酮、乙醚、低级醇
聚氯丁二烯	卤代烃、苯、甲苯、氯仿、环己酮	乙酸乙酯、丙酮、正己烷
聚异戊二烯	苯、甲苯、120# 汽油	醇、酯、酮
天然橡胶	氯代烃、芳香烃、汽油	乙醇、丙酮、乙酸乙酯

续表 2.9-5

高分子材料	溶　剂	非　溶　剂
纤维素	铜氨溶液	几乎所有的有机溶剂、甲醇
三醋酸纤维素	丙酮、三氯甲烷、二噁烷	甲醇、乙醚
甲基纤维素	三氯甲烷、苯	乙醇、乙醚、石油醚
乙基纤维素	甲醇、乙醇、甲酸、乙酸、二氯甲烷、异丙醇/甲苯的混合物	水、脂肪烃、芳香烃
羧甲基纤维素	水	甲醇
聚乙二醇	水、乙醇、氯代烃、四氢呋喃	汽油
聚甲醛	DMF（150℃）、DMSO（热）、苯酚（热）	烃类、醇类、汽油
脂肪族聚酯类	三氯甲烷、甲酸、苯	甲醇、乙醚、脂肪族烃类
聚酯（PET）	二氯乙烷、甲酚、氯苯酚、苯酚、硝基苯、四氯乙烷、浓硫酸	烷烃、甲苯、甲醇、乙醇、丙酮、环己酮
聚氨基甲酸酯类	甲酸、γ-丁内酯、二甲基甲酰胺、间甲酚	甲醇、乙醚、烃类
ABS	二氯乙烷、氯仿、三氯乙烷、乙酸乙酯、甲苯、四氢呋喃、环己酮	乙醇、乙醚
聚砜	二氯甲烷、二氯乙烷、芳香烃、DMF、DMSO	丙酮、乙醇
不饱和聚酯（未固化）	丙酮、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯	脂肪族烃类
环氧树脂（未固化）	丙酮、乙醇、乙酸乙酯、二氧六环	烃类、水
酚醛树脂（未固化）	甲醇、乙醇、丙酮、甲苯	汽油、卤化烃
丁苯橡胶	醋酸乙酯、苯、三氯甲烷、120# 汽油、庚烷、二甲苯	乙醇
氯化橡胶	丙酮、四氢呋喃、四氯化碳、乙酸乙酯	脂肪烃

2.4　密度鉴别法

采用密度鉴别法可以将密度相差较大的塑料分别出来，而对于相差不明显的，可以与其他方法结合起来进行鉴别，常用塑料的密度如表 2.9-6 所示。

表 2.9-6　常用塑料的密度

塑料	密度/g·cm^{-3}	塑料	密度/g·cm^{-3}
硅橡胶	0.80	聚乙酸乙烯酯	1.17～1.20
聚甲基戊烯	0.83	丙烯纤维素	1.18～1.24
聚丙烯	0.85～0.91	聚氯乙烯	1.19～1.35
高压（低密度）聚乙烯	0.89～0.93	聚碳酸酯	1.20～1.22
1-聚丁烯	0.91～0.92	交联聚氨酯	1.20～1.26
聚异丁烯	0.91～0.93	苯酚甲醛树脂（未填充）	1.26～1.28
天然橡胶	0.92～1.00	聚乙烯醇	1.21～1.31
低压（高密度）聚乙烯	0.92～0.98	乙酸纤维素	1.25～1.35
聚酰胺 12	1.01～1.04	苯酚甲醛树脂（填充纸、织物）	1.30～1.41
聚酰胺 11	1.03～1.05	聚氟乙烯	1.30～1.40
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	1.04～1.06	赛璐珞	1.34～1.40
聚苯乙烯	1.04～1.08	聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.38～1.41
聚苯醚	1.05～1.07	硬质 PVC	1.38～1.50
苯乙烯-丙腈共聚物	1.06～1.10	聚甲醛	1.41～1.43
聚酰胺 610	1.07～1.09	脲-三聚氰胺树脂（加无机填料）	1.47～1.52
聚酰胺 6	1.12～1.15	氯化聚氯乙烯	1.47～1.55
聚酰胺 66	1.13～1.16	酚醛和氨基塑料（加有机填料）	1.50～2.00
环氧树脂	1.10～1.14	聚偏二氟乙烯	1.70～2.30
不饱和聚酯树脂	1.10～1.14	聚偏二氯乙烯	1.86～1.88
聚丙烯腈	1.14～1.17	聚三氟氯乙烯	2.10～2.20
乙酰乙酸纤维素	1.15～1.25	聚四氟乙烯	2.10～2.30
聚甲基丙烯酸甲酯	1.16～1.20		

3 分选及预处理

3.1 分选

废旧塑料来源复杂，通常夹杂着金属、织物、玻璃、纸和泥沙等，且存在着多种塑料混杂在一起的现象，不仅给回收利用带来困难，且使采用回收料所生产制品的质量下降。因此，在废旧塑料的回收利用中，必须首先对其进行分选。废旧塑料分选方法有许多种，其所用介质及原理和适用范围等有所区别，汇总于表2.9-7中。

表 2.9-7 废旧塑料的分选方法

方法	分选介质	摘 要	原 理	适用范围和问题
风力分选法	空气	将粉碎物喷入分类槽，从横向或逆向送风，利用对气流的阻力和自重的合力之差进行分解	利用密度大小的差别	适用于区分密度大小有明显差别的不同物质，根据粉碎物粒径和形状，容易受到不同空气阻力的影响
密度分选法	水、密度液、其他	置粉碎物于水或各种密度液中，利用密度差分类	利用密度差、介质的黏性差、颗粒表面对密度液的"润湿"差等	适用于铝箔塑料或不同塑料等密度差较大的废塑料 易受粒径、形状、表面污浊程度、表面改性和相互凝聚等的影响
浮选法	表面活性剂	经过表面改性，改变气泡附着方向	利用疏水性之差	适用于分类密度差较小的塑料
打浆分选法	水	通过水流等机械力使浆料在水中剥离分散加以分离	利用浆料的亲水性和不同物质间的密度差	适用于分离浆料与塑料的混合或分离多种复合物 在形状相似或亲水性高分子共存时，不易分离
冷热分选法	空气、碳氢化物等	主要以塑料为对象，利用液氮等产生冷热而造成的温度差，加以粉碎分类	在脆性温度差和冲击能的存在下，利用低温脆化特性	用于橡胶和塑料的分类，以及除去金属和沙石等异物 包括经济合理问题在内，在技术上仍有开发的余地
加热分选法	空气、水蒸气等	利用热熔性和热变形等热性值对温度的关系加以分类	利用热膨胀、热收缩和软化温度等之差	用于浆料和塑料以及叠层纸的分类 限定适用范围
静电分选法	电场	对碎塑料施以高电压，通过电极利用静电感应产生的吸附力之差进行分类	利用电容率和带电特征	用于区分聚氯乙烯和铜、铝箔和聚苯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等，温度、粒径和质量对分类效率有影响
生物分选法	生物	利用微生物的降解作用和动物的繁殖等	应用发酵和增殖作用	主要用于区分天然高分子产品。在发酵饲料和堆肥等方面对生物选定、生育条件和处理速度等进行积极探讨（用在塑料和厨房垃圾的分类）
化学分选法	酸、碱等	用化学反应发生的分解和提取等进行分类、除去异物	经过分解、溶解、乳化、形成络盐、提取和相互吸附等应用技术	用在分离或除去塑料中的颜料、填充剂增塑塑剂和墨迹等
溶解分选法	有机溶剂和水等	利用加有有机溶剂后出现溶解、膨润和析出的温度等不同情况加以分类	将热塑性塑料的可溶性、纸浆的凝聚和分散性、铝箔等无机物的不溶性等性质配合进行	适用于区分不同塑料、纸浆、叠层纸和特种加工纸等。此法目前正在开发中

3.2 预处理

废旧塑料经过初步分选后，需通过粉碎、清洗、干燥等预处理过程，才能进行循环使用。

1）粉碎 废旧塑料的粉碎可分为剪切粉碎和冲击破碎。剪切粉碎是靠固定刀和可活动刀之间的啮合作用来剪切物料，而冲击破碎靠装在中心轴上高速旋转的冲击锤的强有力的冲击作用而破碎物料。

一般情况下在常温下粉碎。对于常温下难以破碎的固体废物，则采用液氮等介质进行冷却后低温破碎，破碎所用设备及其特点归纳于表2.9-8中。

表 2.9-8 废旧塑料粉碎设备

名 称	特 点	粒度分布
缩式粉碎机	效率高，产量大	不均匀
冲击式粉碎机	适于脆性材料	均匀
切割式粉碎机	可破碎韧性材料	粒度可调
敲击式粉碎机	适于脆性材料	粒度适中
摩擦式粉碎机	适于干、湿式粉碎	均匀

2）清洗　清洗的目的是除去附着在废旧塑料表面的杂质，使最终的回收料具备较高的强度和较好的性能，通常用清水清洗，用搅拌的方法使杂质脱落，对于附着力较强的油渍、油墨、颜料等，可用热水清洗或使用洗涤剂清洗，或借助超声波的作用进行清洗。

3）干燥　干燥的目的是将废旧塑料经清洗或存放后吸附的水分除去，根据材料的特性、形态等，可选择常压干燥或真空干燥。

干燥设备主要有箱式热风干燥机、斗式鼓风干燥机、斗式真空干燥机等，可根据加工目的和材料特性选择使用。

4　回收应用举例

4.1　聚烯烃

聚烯烃主要包括聚乙烯、聚丙烯等，其产量约占世界树脂总产量的 45%～55%，聚烯烃树脂主要用于生产薄膜、中空制品、编织袋、管材、周转箱及工业配件等。由于废旧聚烯烃在废旧塑料中占的比例较大，且废料与新料相比性能差别较小，因而是废旧塑料回收利用的重点。其回收方法有直接回收、填充改性和交联改性等。

（1）直接回收

废旧聚烯烃的直接回收是指将废旧聚烯烃经过清洗、破碎等工艺后，加入一定量的助剂，通过造粒后加工成制品。再生塑料制品的性能较新树脂制品性能有所下降。但在某些要求不太高的场合，再生塑料制品性能可以达到使用要求，如建筑业、农业、日用品等。直接利用的工艺流程可表示为：废聚烯烃⟶粉碎⟶清洗⟶干燥⟶塑化造粒⟶成形加工。例如再生聚乙烯膜生产农用薄膜，对收集到的聚乙烯膜进行清洗、脱水干燥后挤出造粒。在再生料中加入适量抗氧剂及约 25% 的新料，混合后直接用于吹塑薄膜，挤出机各段及机头温度依次为 190℃、200℃、210℃、220℃，主机转速 100 r/min，吹胀比 5～6。

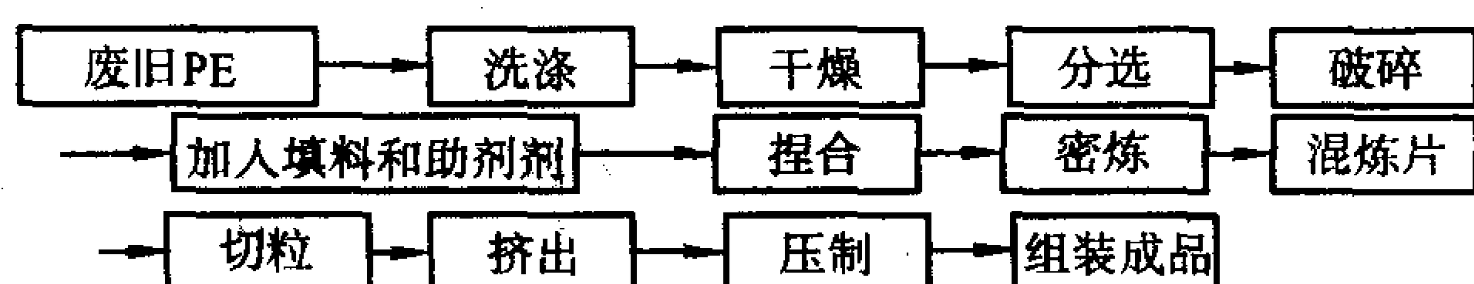
（2）填充改性

填充改性比较适用于对外观和力学性能要求不高的包装箱等。由于回收料的性能较新料有所下降，因而填料的添加量要适当，且必须用偶联剂进行处理。例如用聚乙烯再生料制包装箱，配方如表 2.9-9。

表 2.9-9　用聚乙烯再生料制包装箱原料配方

原料	Ⅰ	Ⅱ
PE 再生料	32.8	38.2
木屑	40	24.7
轻质碳酸钙	—	适量
滑石粉	10	15.3
硬脂酸钙	1.8	1.8
石棉粉	10	20
炭黑	适量	适量

工艺流程如下：



例如聚乙烯再生料制备瓦楞箱，配方如表 2.9-10。

表 2.9-10　聚乙烯再生料制备瓦楞箱原料配方

原　　料	瓦楞箱	表面纸
PE 再生料	50	60
碳酸钙	45	35
ZnSt	0.6	0.6
BaSt	0.4	0.4
抗氧剂 CA	1.0	1.0
抗氧剂 DSTP	0.2	0.2
改性剂 EVA	2.8	2.8

（3）交联改性

回收聚烯烃可通过交联提高其力学性能、耐热性能、尺寸稳定性、耐磨性和耐化学性能等，一般采用化学交联法，以过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基等为交联剂，交联度可通过交联剂的加入量进行控制，配方列于表 2.9-11。交联改性聚烯烃有两种方法。

1）在聚烯烃软化点之上加入交联剂，混合均匀，在交联剂的分解之下进行造粒，最后成形与交联反应一步完成。

2）在交联分解温度以下成形，然后在交联反应温度以上完成交联。

表 2.9-11　以交联改性法制备木质纤维填充聚乙烯板材原料配方

原　　料	配　　比
PE 再生料	100
木屑	20～50
抗氧剂 CA	0.1
辅助抗氧剂 DSTP	0.06
石蜡	0.8
DCP	0.5～2.5

4.2　聚氯乙烯的回收利用

废旧 PVC 来源复杂，这是由于 PVC 加工过程中添加了多种助剂，且由于这些助剂在制品使用过程中，不可避免地发生分解或迁移。同时 PVC 使用过程中也会发生老化。因此，在 PVC 废料再生加工之前，应首先对废旧制品中 PVC 的分子量、剩余添加剂的种类及含量有一定的了解，再根据再生制品的要求，决定添加剂的种类及含量。例如粉煤灰填充废旧聚氯乙烯生产防水卷材配方如表 2.9-12。

表 2.9-12　防水卷材配方

原　　料	配　　比
PVC 废料	80
PVC 树脂	20
粉煤灰	80
碱性填料	5
DOP	15
调和剂	3
润滑剂	1
抗老剂	0.3
表面活性剂	0.15
补强剂	0.8
稳定剂	0.2

粉煤灰填充废旧聚氯乙烯生产防水卷材的工艺过程如下：

1）废旧 PVC 塑炼成碎片或丝状；

2）在 140℃下，将 PVC 树脂与助剂混合 20 min 后，加入聚氯乙烯废料，搅拌 3 min；

3）170～180℃双辊塑化成片；

4）压延成片冷却后卷取包装。

例如废旧 PVC 制备管材，配方如表 2.9-13。

表 2.9-13　废旧 PVC 制备管材原料配方

原　　料	配　　比
废旧 PVC	100
$CaCO_3$	80～90
碱式硫酸铅（三盐基）	2
碱式硫酸铅（二盐基）	1
硬脂酸	1
石蜡	1
石墨	0.8

工艺过程：将废料与助剂在密炼机中粗浮，蒸气压 0.6 MPa，4～5 min 后，在开炼机中精炼，辊混 160～170℃，出片粉碎，挤出管材。

4.3　废旧聚酯回收

PET 由于性能优良，成本低，用途非常广泛，其废料回收的途径有两类：一类是直接回收利用，通过提纯、改性制备再生料；另一类是化学降解，将废 PET 解聚成低分子物，用于 PET 的合成或制成其他产品，例如用废旧 PET 制备 1730 聚酯绝缘漆，配方如表 2.9-14。

表 2.9-14　用废旧 PET 制备 1730 聚酯绝缘漆的配方

原料	配比	原料	配比
PET 废料	100	甲醇	144.5
乙二醇	31.6	二甲苯	82.4
甘油	26.8	钛酸丁酯	1.6
三氧化二锑	0.04		

工艺过程：将乙二醇、甘油加入反应器，分批加入 PET 废料，醇解 6 h，加入三氧化二锑，升温至 245℃，真空缩聚。保温 1 h 后，加入甲酚，在 99.3 kPa 下聚合，温度低于 120℃后加入二甲苯、钛酸丁酯，充分搅拌均匀后得产品。

再如废 PET 共混改性，用 PBT、PP 作为改性树脂所制得，共混料的改性如表 2.9-15。

表 2.9-15　PBT、PP 改性废旧 PET 共混料性能

拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	缺口冲击强度 $/J \cdot m^{-1}$	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /MPa	塑料球压痕硬度 /MPa
38.8	12.1	32.8	58.8	232	67.2
30.7	13.4	31.8	51.9	236	58.5
24.1	15.5	27.5	54.7	219	47.0
23.4	14.5	26.9	39.4	207	43.2

4.4　废旧聚苯乙烯回收利用

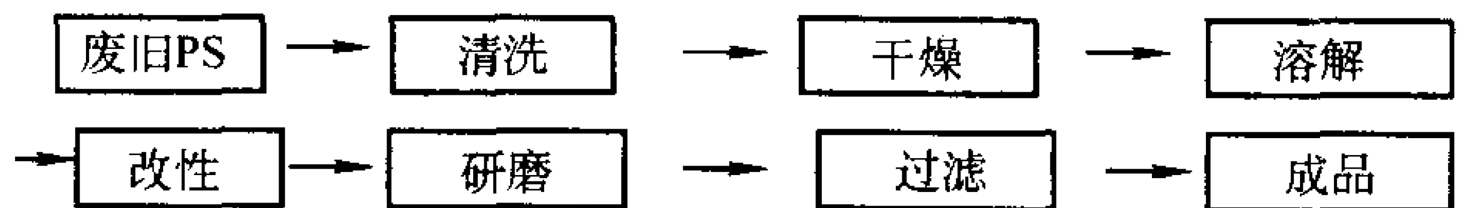
PS 的主要制品是发泡材料，由于多为一次性使用，因而消耗量大，且由于发泡 PS 化学性质稳定、密度小、体积大，在自然界中不易腐烂，也不易降解，已成为“白色污染”的主要来源之一，因而其回收利用具有重要的环保意义。

废旧 PS 的回收方法概括起来有三种，即物理回收，裂解回收及用于制造涂料、油漆等。例如用废旧 PS 制备耐酸碱防腐涂料配方如表 2.9-16。

表 2.9-16　废旧 PS 制备耐酸碱防腐涂料配方

原　　料	配　　比
聚苯乙烯泡沫	30
乙烯乙酯	10
120# 汽油	15
改性树脂	10.7
VAE	10
氯丁-240	1
DOP	3
颜料	适量

工艺流程如下：



例如，从废旧 PS 回收苯乙烯，回收工艺过程如下：

1）原材料净化处理；

2）消泡；

3）热裂解，温度 350～500℃，压力约 0.01 MPa，时间 5～6 h；

4）蒸馏分级。

再如废 PS 制混凝土发泡保温板，其配方和工艺过程如下。

1）配方　　配比

废 PS　　2～3

水泥　　1

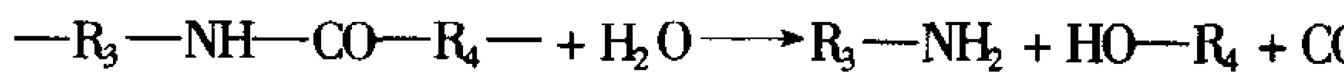
早强剂　　0.01～0.03

松香皂发泡剂　　适量

2）工艺过程　将废旧发泡 PS 洗净粉碎至 0.1～0.5 cm，加入 425# 硅酸盐水泥及早强剂用水搅拌成浆状，加入松香皂发泡剂，再搅拌成浆状入模，1 h 后脱模。水养 7 天制成 10 cm 厚的板材。

4.5　废旧热固性塑料的回收利用

热固性塑料在成形加工过程中，大分子之间发生化学反应形成交联结构，其制品具有不溶、不熔的特点。尽管如此，废旧热固性塑料仍然可以通过物理或化学方法进行回收利用，主要是将其粉碎后作填料或裂解回收原料，还可以通过燃烧的方式回收能量。例如软聚氨酯泡沫水解回收多元醇反应式：



$$—R_3—NH—CO—R_4— + H_2O \longrightarrow R_3—NH_2 + HO—R_4 + CO_2$$

工艺条件：温度 232～316℃，时间 30 min，多元醇回收率为 60%～80%。

再如酚醛树脂废料作填料，配方如表 2.9-17。

表 2.9-17　酚醛再生料为填料产品配方

原料	配比	原料	配比
酚醛树脂废料	14.5	酚醛树脂	7.5
苯酚	0.5	硬脂酸	0.55
乙醇	1.6	染料	适量
木粉	6.6		

工艺过程：将酚醛树脂废料与苯酚、乙醇混合后充分捏合，静置。加入酚醛树脂、硬脂酸、染料、木粉混合后双辊混炼，粉碎后即可用于加工成形制品。

编写：吕云伟（四川大学）

第 10 章 塑料配制与着色

1 粉料及粒料的配制

1.1 粉料及粒料的组成

塑料尽管有粉料和粒料之分，但组成是相同的，即树脂和助剂，都有粉体、膏体、液体、块体等形式，通过粉体与其他材料搭配，即可制成粉料和粒料。常用塑料助剂有增塑剂、稳定剂、填充剂、增强剂、增韧剂、润滑剂、阻燃剂、着色剂、防静电剂、防雾剂、成核剂、偶联剂、交联剂、相容剂、增黏剂、发泡剂等 10 多类。其选用根据制品和工艺要求而定，选用原则是保证相互独立的性能作用或协同作用，绝不可彼此抑制。

1.1.1 聚合物（树脂）

1）主要品种及分类 见表 2.10-1。

2）常用树脂的基本性能见表 2.10-2。

表 2.10-1 聚合物的主要品种及分类

树脂品种	形态	作用	成粉（成粒）形式	举 例
热塑性	粉 液（预聚体） 切片	主体材料 黏结材料 主体材料	混合、造粒 预聚物造粒 挤出造粒	PVC、PS 乳液式悬浮聚合物 PU、PS、PMMA 本体聚合淀粉塑料 PET、PBT、PA
热固性	粉 液	主体材料 黏结材料	混合 填充木粉	硅氧树脂粉，不饱和聚酯 酚醛，脲醛

表 2.10-2 常用树脂的基本性能

名称		简写	主 要 性 能	应 用
热塑性	聚乙烯	PE	乳白色，韧性好，成本低	农用薄膜，包装，工业及民用结构制品
	聚丙烯	PP	乳白色半透明，刚性好，成本低	薄膜，纤维，工业及民用结构制品
	聚氯乙烯	PVC	有好的增塑性能，可制成软质、半硬、硬质制品，透明	鞋，型材，管材
	聚苯乙烯	PS	刚性好，透明，加工注射性能好，易应力开裂，性脆	民用透明制品
	ABS 树脂	ABS	刚性好，加工流动性好，韧性好，微黄至白色透明	工业和民用壳体制品
	聚四氟乙烯	PTFE	耐腐蚀，乳白色，硬度较低，自润滑性好，不易热加工，防黏性好，基本无溶剂，燃烧时有巨毒	防腐、防黏、高频绝缘制品
	聚三氟氯乙烯 聚全氟乙丙烯	PCTFE FEP	半透明，基本性能与 PTFE 相同，特征性能比 PTFE 差，有热塑性，燃烧时有巨毒，可热塑加工	防腐、防黏、高频绝缘制品
	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	透明，刚性好，硬度大，抗冲性好	性能要求较高的透明制品
	聚甲醛	POM	刚性，硬度较大，乳白色，韧性好，耐磨性好	性能要求较高的制品，工程结构，绝缘器件
	聚碳酸酯	PC	透明，硬度大，表面耐磨性好	性能要求高的透明制品，工程结构件
	聚酰胺	PA	强度高，自润滑性好，耐油性好，耐热性高，阻氧性好，耐水性差，耐磨，共聚性能好，微黄	工业结构件，耐磨件，高强度纤维
	聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET	结晶度较高，非晶时透明，结晶时脆性高，有一定吸湿性	包装膜，瓶，纤维
	聚对苯二甲酸丁二醇酯	PBT	结晶度较高，非晶时透明，结晶态脆性高，韧性好，成形时急冷，强度较高，薄膜透明性好	纤维，特殊管件
	聚苯醚塑料	PPO	耐高温树脂，硬度大，刚性好，电绝缘性好，微黄	耐高温热塑性聚合物
	聚乙烯醇树脂及塑料	PVA	水溶性好，阻氧性好，白色透明	纤维，流延薄膜，涂料
	聚砜树脂及塑料		耐高温，浅棕色	耐高温电器，精密仪器，医疗器械

续表 2.10-2

	名称	简写	主要性能	应用
热固性	酚醛树脂及塑料		绝缘性好，硬度高，刚性大，耐热性好，颜色较深	电器，耐热结构件
	氨基树脂及塑料		绝缘性好，硬度高，刚性大，耐热性好，颜色较浅，白色透明	浅色电器产品，木材胶黏剂
	聚氨酯树脂及塑料		易于反应成形，动态内耗大，柔性好，弹性高，耐磨性好，成形性好，可作泡沫制品，低温成形，浇注成形，发泡成形，透明	鞋底，耐磨气垫，减震器材
	环氧树脂及塑料		浇注成形，粘接性好，室温固化，微黄至白色透明	黏合制品，浇注制品，复合材料
	不饱和聚酯树脂及塑料		透明，室温下是液体，可室温固化，粘接能力强	玻璃钢，胶黏剂，浇注制品，电器浇注件
	聚酰亚胺树脂及塑料		耐高温，电绝缘，溶液成形，模塑成形，涂层和流延，棕色	用作高温绝缘材料
	有机硅树脂及塑料		介电性好，耐高温，生物相容性好，防黏性较好，涂层，白色透明	高频电器，高温绝热电器，医疗器件
	呋喃树脂		涂层成形和黏合，微黄色	建筑防腐材料，粘接剂，清漆，浸渍液，铸塑件，模压及层压制品
	纤维素塑料		质轻，易染色，耐弱酸及碱，无腐蚀性，无毒，耐老化性好，手感好，琥珀色透明	薄膜，涂层，电器部件

1.1.2 塑料助剂

各种助剂的分类、牌号、特性参见本卷第7章。常用助剂选用分别见表2.10-3～表2.10-12。

表 2.10-3 常用增塑剂

化学类型	名称	缩写	适用树脂	显著性能	用法（100份树脂）	效率评价	类型
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二甲酯 邻苯二甲酸二乙酯		醋酸纤维素 醋酸纤维素	相容性好，增塑效果好，易挥发 相容性次之，增塑效果好，挥发性较小	合用 30～70 10～30	高 次之	通用主增塑剂 通用助增塑剂
	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	PVC、环氧树脂	相容性好，柔顺性大，但挥发性高，受温度影响大	与DOP配用	高，受环境因素影响大	通用主增塑剂
	邻苯二甲酸二辛酯	DOP（DEHP）	PVC、环氧树脂	通用性极好，相容性好，挥发低，光热稳定，电性能优，低温性好，生物安全性较高	3～70份	高	通用主增塑剂
	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	PVC	相容性好，耐污染，耐油，光热稳定	适量	溶剂化能力强	通用主增塑剂
	邻苯二甲酸二异辛酯	DIOP	PVC	指标与DOP相近，略低，毒性很低	适量	中等	通用助增塑剂
	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	PVC	挥发性、萃出性、游移性小，电性能好	与低温增塑剂配用	中等	通用
	邻苯二甲酸二（十三）酯	DTDP	PVC	耐高温，耐萃出，柔顺性保持力强，防雾	适量	中等	通用
	邻苯二甲酸直链醇酯		PVC	耐低温，低挥发，弹性好	适量	较弱	通用 助增塑剂
脂肪族二元酸酯	己二酸丙烯酯 己二酸二烷基酯 壬二酸二烷基酯 癸二酸二烷基酯		PVC	低温性能好，相容性差	适量	较弱	通用

续表 2.10-3

化学类型	名称	缩写	适用树脂	显著性能	用法（100 份树脂）	效率评价	类型
磷酸酯	磷酸二酚酯 磷酸二甲酚酯	TCP TXP	PVC	阻燃，耐溶剂，耐光，耐磨，耐寒，有毒，耐油，耐热持久	适量	较弱	耐燃型 耐毒菌
多元醇酯	季戊四醇酯		PVC	挥发极低，耐热，介电性极好，耐老化，耐热	适量	较弱	耐热型助增塑剂
环氧化合物	环氧脂肪酸丁酯 环氧大豆油 环氧十八酸辛酯		PVC	挥发性低，耐热，耐光，电性能好，兼稳定剂作用，加入量有限，成本低	与 DOP 等共用	较弱	耐光热
聚酯	己二酸、癸二酸的丙二醇聚酯		PVC	耐萃出，不游移，耐热，难塑炼	适量	较弱	聚合型（抗渗出）助增塑剂
其他	石油磺酸苯酯	M-50	PVC	介电性能好，价廉	适量	较弱	次增塑剂
	氯化石蜡	Cl-P42 Cl-P50	PVC	耐热，介电性好，对糊黏度有稳定作用 耐热，介电性好，对糊黏度有稳定作用，热稳定	适量	较弱	耐燃型
	蓖麻醇酸乙酰正丁酯		PVC		适量	较弱	主增塑剂
	偏苯酸三酯		PVC	耐高温，持久性好	适量	较弱	耐热型

表 2.10-4 常用光稳定剂

类型、功能		作用机理	种类	代表物	特征结构
光屏蔽剂（遮光剂）		吸收或反射光线，阻止光与聚合物发生作用	颜料、涂料、炭黑	炭黑、氧化锌、氧化钛、金属粉	显色无机盐、氧化物、有机物、单质
紫外线吸收剂		先于聚合物吸收紫外线能量，并以红外光形式将能量释放 [邻羟基二苯甲酮（OH---O=C 分子内氢键）$\xrightarrow{h\nu}$ 烯醇式结构 $\xrightarrow{放热}$ 邻羟基二苯甲酮 $+h\nu'$]	水杨酸酯类，二苯甲酮类，苯并三唑类，二酚类，苯甲酸酯类，芳酯，三嗪类，亚磷酸酯	水杨酸苯酯 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮（UV-9）； 2-（2′-羟基-3′，5′-二叔丁基苯基）苯并三唑（UV-320）	[邻羟基二苯甲酮结构：C=O 与 OH] 胺氢、酮氧，具有羧基氢、羰基氧等形成内氢键及结构光异构化能力
猝灭剂（能量转化型）	自激发型络合剂	当聚合物吸收光能受激发后，猝灭剂受激能量吸收，阻止聚合物分解形成自由基 $A \xrightarrow{h\nu} A^*$　$Q \xrightarrow{(猝灭剂)} A+Q^* \longrightarrow Q+h\nu'$ （聚合物）（受激聚合物）（猝灭剂吸收） $A \xrightarrow{h\nu} A^* \xrightarrow{Q} [A----Q] \longrightarrow A+Q+h\nu'$	金属络合物	双（3，5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸单乙酯）镍（光稳定剂 2002）	$[R-\overset{O}{\overset{\Vert}{P}}(OR')-O]_2Ni$ [O、O、S 与 NH_2R 配位于 Ni 的结构] —S—Ni—S—

续表 2.10-4

类型、功能		作用机理	种类	代表物	特征结构
自由基捕获剂	猝灭单线态氧捕获自由基，分解氢过氧化物，猝灭生色基团	>NH（哌啶化合物）$\xrightarrow{h\nu}$ >N—O·（稳定氮氧自由基） >N—O· +R·（活性自由基）⟶ >N—OR >N—OR+ROO ⟶ N—O· +ROOR （稳定氮氧自由基）	受阻胺类（受阻哌啶）	三（1，2，2，6，6-亚甲基哌啶类）亚磷酸酯，4-苯甲酰氧基-2，2，6，6-四甲基哌啶（光稳定剂744）	R—N（四甲基哌啶环）—C

表 2.10-5 常见热稳定剂

类型		作用机理	种类	代表物	特征结构
金属离子络合物（去催化型）	去催化作用型	树脂中残余金属对热降解具有催化作用，螯合物的加入使金属离子价态稳定而失去催化活性	亚磷酸烷酯，亚磷酸芳酯		—O、—O—F、—O
降解副产物吸收剂（去催化型）	去催化副产物	降低副产物 HCl 与金属反应形成降解催化中心，而加速降解过程。（M—Pb. Ba 对降解物催化活性） $MX_2 + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + 2HX$（无机酸盐类） （无催化活性盐酸盐） （RO）$2M + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + 2ROH$ HCl 与加入助剂反应生成稳定化合物，阻止其生成催化中心	无机酸盐，醇盐，酚盐，硫醇盐，皂类，胺类，有机锡类，环氧类	碱式硫酸铝，硬脂酸锌、硬脂酸钡、硬脂酸钙	凡与 HCl 有反应的活性的低催化活性金属化合物或有机物
消除缺陷型（活性中心消除型）	置换不稳定原子	热降解首先在不稳定的烯丙基、叔碳位开始，可先行置换掉，阻止活性中心形成（也可配位稳定） $M(OCOR)_2 +$ —C(Cl)— ⟶ $MCl(OCOR) +$ —C(OCOR)— 稳定侧基	金属皂类，金属硫醇，胺类，亚磷酸酯类，有机锡		凡与 Cl 可作用化合物
	多烯加成形	双键极易形成降解活性中心，且使制品发黄，可先行加成反应破坏共轭结构	螯合剂，硫醇，不饱和酸的盐、酯	马来酸盐	有双键加成反应的结构
链终止		$—CH_2—CH—CH_2— + R_2Sn(OCOR)_2 \longrightarrow —CH_2—CH(R)—CH_2—$ 自由基　　终止		有机锡	

表 2.10-6 常见抗氧剂

类型		作用机理	种类	代表物	特征结构
链终止剂（主抗氧剂）	氢给予剂	R· + HA ⟶ RH + A· 高活性自由基　氢给予体　氢原子终止活性链　低活性自由基 同时成链自由基捕获剂	芳基仲胺类，单酚，多酚及衍生物，受阻胺	抗氧剂 264（2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚）	HO、R、R、R（取代苯酚）；H—N＜

续表 2.10-6

类型		作用机理	种类	代表物	特征结构
链终止剂（主抗氧剂）	自由基捕获型	$R^{\cdot}$ + $O^{\cdot}$–苯环–$O^{\cdot}$ ⟶ $O^{\cdot}$–环–$^{\cdot}O$ R　$R^{\cdot}$ 链终止 两低活性自由基可以继续捕获自由基　仍有两个低活性自由基	醌类，受阻胺类（哌啶衍生物）		$O^{\cdot}$–苯环–$O^{\cdot}$
	电子给予型	$R^{\cdot}$+R′—N(R)—R+ROO· ⟶ $ROO^{\bar{\cdot}}$+R′—N(R)—R 低活性负离子	叔胺类	抗氧剂 4010（*N*-环己基-*N*-苯基对苯二胺）	R—$\dot{N}$—R
过氧化物分解剂（助抗氧剂）	分别有自由反应型和链终止剂反应代谢物型	$ROOH+(R'O)_3P \longrightarrow ROH+(R'O)_3P{=}O$ 活性氢过氧化物　亚磷酸酯　分解产物稳定 ROOH+R′—S—R ⟶ ROH+R′—S(=O)—R′ R′—S(→O)—R′ ⟶ ROH+R′—S(=O)(=O)—R′ 抑制自动催化加速	亚磷酸酯，有机二硫化物，硫醇，硫醚，硫酯	亚磷酸三苯酯，硫代二丙酸二酯，二月桂酸酯	含自身易氧化成分 (—O—)$_3$P　CH_2—S—CH_2—
金属离子钝化剂（螯合剂）（助抗氧剂）	向心配位体	与变价金属离子络合，稳定其价态，消除其对氧化的催化活性 （X–苯环–N=CH–苯环–O–）$_2$Cu 螯合结构		亚水杨基二胺草酰胺	C=N—，C=O 同时带胺、酮基团
助抗氧剂　大分子量	低聚物型	R 基团延长，抗渗出，抗迁移		Irogano 1010	
助抗氧剂　反应型	键合型	抗氧基团聚合，抗渗出，抗迁移（加工键合，共聚键合，接枝键合）		NocracG－1	

表 2.10-7　常见填充剂

种类	性状	作用与功能	适用产品	注意事项
碳酸钙（重质）	白色、粉状（机械粉碎）	可用于浅色制品，提高耐热性、硬度，降低收缩率，调节黏度，硬制品中加入 5～10 份可提高抗冲强度，主要是降低成本	PP、HDPE、LDPE 等聚烯烃类，软 PVC 较好	硬脂酸和偶联剂活化
碳酸钙（轻质）	白色、粉状（化学沉淀）	比重质更细，吸油量大，可用于浅色制品，提高耐热性、硬度，降低收缩率，调节黏度，硬制品中加入 5～10 份可提高抗冲强度，主要是降低成本	硬 PVC 中较好	硬脂酸和偶联剂活化
高岭土	白色粉末	加工性能好，降低收缩，耐磨，耐水，介电性较好，主要用于耐磨产品	聚烯烃、SBS、橡胶等耐磨制品，电线	硬脂酸盐和偶联剂处理
滑石粉（硅酸镁）	片状细粉白色（微青）	提高刚性、尺寸稳定性、高温蠕变性，耐磨蚀，摩擦因数下降，摩擦制件较好	PP、PA、POM 等结构件	硬脂酸盐和偶联剂处理

续表 2.10-7

种类	性状	作用与功能	适用产品	注意事项
石棉（硅酸盐）	纤维状白色（微青）	提高刚性、尺寸稳定性、高温蠕变性，但冲击强度下降，主要用于耐热、绝热制品	热固性树脂中较好	有毒
云母（硅酸盐）	片状（微黑）	提高刚性、耐热性、尺寸稳定性、介电性能极好，但冲击强度下降，主要用于电绝缘材料	热固性树脂	
炭黑	粉状黑色	对各项性能均有好处。尤其是补强作用，耐磨，提高黏度，有导电、导热性能，光屏蔽等功能	PVC，PP，SBS，橡胶，PU，ABS，耐磨、导电制品	污染较重，制造方法对性能影响较大
白炭黑（二氧化硅）	粉状白色	对加工黏度影响很大，提高介电、抗冲强度，对硅树脂具有补强作用，制品发青	硅树脂，橡胶，环氧树脂	流动性影响较大
石膏（硫酸钙）	白色（粉状）（针状）	降低成本，提高尺寸稳定性、耐磨性，通常制品发青	钙塑制品	
石墨（二硫化钼）	黑色（片状）	改进表面硬度，降低摩擦因数、热膨胀系数，提高耐磨性	摩擦制品，尼龙，POM	
金属粉	粉，纤维	导电，传热，磁屏蔽，调色	电磁制件	
中空微球	微珠	耐热，耐腐蚀，隔热，隔音，介电性优		
木粉	微纤维（黄色）	热固性树脂中作增量增强材料，热塑性塑料中制仿木制件		去湿干燥

表 2.10-8 常见增强剂

类　型	功能、性能、作用	注意
石棉	天然矿物，可与玻纤、剑麻等共用，表面较好，有毒	十八碳胺处理
玻璃纤维	以低碱玻纤性能较优，用于通用增强制品，成本低，易得补强效果，与基体和表面处理密切相关	偶联处理
碳纤维	质轻，比强度、比刚性很大，耐疲劳，抗蠕变，耐摩擦，尺寸稳定，导电，导热，非磁性电波屏蔽，透 X 射线，耐腐蚀，耐热，消振性好，但价格高	
硼纤维	密度低，直径比玻纤细 100 倍，比强度大，弹性模量高，对要求轻质的制件使用	
晶须	比硼纤维细 100 倍，结构内缺陷少，兼具玻纤与硼纤的优点，有玻纤的伸长率，又有硼纤的高模量	
钛钙纤维	比玻纤细，对熔体黏度影响小，塑炼时纤维折断少，质地较软，对设备磨损小，适于热塑性加工	
碳硅纤维	细度同碳纤维，耐热性高，尤其耐热氧性好，耐药性好，有半导电性	
芳酰胺纤维	密度比碳纤维还低，强度比碳纤维还高，在 −190 ~ 260℃范围显示优良性能	
陶瓷纤维	Al_2O_3 与 SiO_2 等组成，强度与玻纤相当，但模量高 4 ~ 6 倍，耐高温，化学稳定，传热小，膨胀小，吸音好，但不耐浓碱	
纳米碳管	目前还处于开发阶段	
植物纤维	主要用于酚醛、氨基树脂中	

表 2.10-9 常见润滑剂

类型	常用品种	作用与用途
烃类	石蜡，液体石蜡，微晶石蜡，聚乙烯蜡，氧化聚乙烯蜡，氯化石蜡	外润滑作用极佳，有脱模性，PVC 中 0.2 ~ 1 份，过量降低强度，PVC、PS 中外润滑，挤出初期润滑性好 润滑效果和稳定性比石蜡好，但凝胶化速度慢，易并用脂肪酸和酯 内润滑性有所增强，提高加工效率，防粘连，对填料有分散作用，透明性差 内外润滑剂，着色剂分散，透明性好，光泽 中期润滑性好，易并用，阻燃，化学稳定

续表 2.10-9

类型	常用品种	作用与用途
金属皂类	硬脂酸钙，硬脂酸钡，硬脂酸锌	通用润滑剂，具有内外润滑性，有一定稳定作用，对填料有活化作用
脂肪酸酰胺	硬脂酸酰胺，亚甲基双硬脂酸酰胺	PVC、PS、脲醛等，外润滑和脱模剂，透明，电性能佳，表面光泽好，有分散作用，但持久性、热稳定性差 PVC、PS、脲醛等，外润滑和脱模剂，透明，电性能佳，表面光泽好，有分散作用，但持久性、热稳定性差，具有抗粘连性，提高加工效率
	N，*N*-亚乙基双硬脂酰胺	通用润滑剂，具有内外润滑性、爽滑性、抗粘连性、抗静电性
	油酸酰胺	PVC、PP、PA 等，有爽滑性，防粘连，管膜易开口，有抗静电性，减少沙尘污染，PVC 中有内润滑作用
	羟甲基酰胺	热固性树脂中提高润滑性、脱模性，促进塑性，改善流动性
脂肪酸及脂类	硬脂酸	内润滑，有防层析结垢作用，影响凝胶化速度时易与硬脂酸丁酯等内润滑剂并用，对填料有活化作用
	硬脂酸丁酯	内润滑，透明，分散性好，表面光洁，减少设备清洗次数，初期润滑效果好，易并用
	羟基硬脂酸	抗粘连，透明性好，防离析结垢
	单硬脂酸甘油酯	内润滑，相容好，易分散，透明制品，具有防雾性
有机硅类	聚二甲基硅氧烷硅油	脱模剂
硬脂醇		PVC 中期内润滑，透明好，与皂类、有机钙有协同作用

表 2.10-10　常用交联剂

树脂		作用	引发剂种类	引发方式	备注
热塑性塑料	主交联剂	遇外界能量分解产生自由基，引发交联反应	$R-\overset{R}{\underset{R}{C}}-O-O-\overset{R}{\underset{R}{C}}-R$ 有机过氧化物	热、光辐射	选用时考虑引发温度、半衰期、活化能
	助交联剂及催化剂	易受自由基攻击而激活，并与主链发生反应，防止聚合物断链，提高交联效果，调节操作条件	醌类，甲基丙烯酸酯类，丙烯基类，马来酰亚胺类，烯及多烯类	热、光、自由基	
预聚体	主交联剂	易受自由基攻击而激活，并与主链发生反应，防止聚合物断链，提高交联效果，调节操作条件	异氰酸酯类，酯类，甲基丙烯酸酯类，丙烯基类，马来酰亚胺类，烯及多烯类	水	
	扩链剂	扩链	各种醇、酯类		
	催化剂	降低引发温度、活化能	有机锡、胺等，金属氧化物，氯化物		
热固性树脂（多官能团）	催化剂 熟化剂 硬化剂	多官能团缩聚为自交联，常用胺、碱、酸等进行催化降低活化能	胺，碱，酸		
热固性树脂（双键、环氧键）	固化剂	引发自由基	有机过氧化物，胺，酸酐，咪唑		
	催干剂	降低固化剂活化能			
弹性体和橡胶	硫化剂	与主链反应	硫磺及衍生物		
	促进剂	降低活化能			
	防老剂	防止过度交联			

表 2.10-11 常见偶联剂

种类		填料亲和基	填料类型和适用体系	有机亲和基团	有机物种类和适用体系	备注
硅烷偶联剂（水）型	硅氧基类	—O—CH_3，Si—O—CH_2—CH_3，—Cl，易水解基团	玻璃纤维，石英粉，白炭黑，陶土，水合氧化铝	乙烯基，甲基丙烯酰氧基，氨基，巯基，环氧基，氰基，过氧化硅烷，磺酰叠氮硅烷	聚酯、过氧化物固化物、环氧类、酚醛、尼龙、乙烯基、热固弹性体、氨基类、烯类、聚烯烃	酸碱催化水解，注意防缩水
钛酸酯偶联剂	单烷氧基型	R—O—Ti	无游离水填料，$CaCO_3$，水合氯化铝	长链脂肪醇酯	热塑性树脂	防副反应
磷酸酯偶联剂	单烷氧基焦磷酸酯基	单烷氧基	含湿量高的陶土、滑石	长链醇、酯		防水解、副反应
	螯合剂	硫代乙酰氧基二氧亚乙基	高温填料，含水聚合物体系，湿法 SiO_2，陶土，滑石，水处理玻纤，炭黑等比表面大湿填料	长链醇、酯		高湿状态用，防副反应
	配位体型	钛酸		长链烃基醇（C_{12} ~ C_{18}）	含酯基、羟基、氨基、氰基等易产生副反应的体系	用于副反应强的场合
有机铬偶联剂	铬的氯化络合物	铬的氯络化物	玻纤	不饱和有机酸		
锆类偶联剂	铝酸锆	低分子量无机聚合物有机配位体	粒子易凝聚体系，加入后使黏度上升较大体系	有机反应基团	聚烯烃、酯、环氧尼龙、丙烯酸树酯、聚氨酯、橡胶	
其他	磷酸酯					

表 2.10-12 常见加工改性剂

类 型	作 用	代 表 物	改 性 体 系
橡胶增韧剂	提高抗冲性能	三元乙丙橡胶	PP、高抗冲 PS
热塑性弹性体增韧剂	提高抗冲性能，改善流动性	SBS、TPE	PVC（软质）、PP、HDPE
热塑性树脂增韧剂	提高抗冲性能，改善流动性	ABS、MBS、EVA、CPE	PVC（刚性制品），PVC（透明增韧），PP、PE（发泡等），PVC（型材增韧）
丙烯酸酯加工改性剂	提高熔体强度，利于吹塑，促进塑化，减少离模膨胀，提高 PVC 发泡性，提高表面光洁度	ACR	透明 PVC，发泡 PVC
二烯类树脂	改善抗冲和加工流动性，加快熔融速度，降低黏度	1，2-聚丁二烯	PVC 不透明制品

1.2 塑料配方设计

目前已工业化的树脂有上百种，常用的有 40 多种，仅就树脂而言性能单一，难以满足千变万化的应用需求，但可改善其性能的材料、工艺却很多，其组合和配合比例就有相当重要的意义，塑料配方设计主要有以下几种。

1）基础配方 新型配合剂研究开发中，根据其取代关系及作用评价，通常视情况使用量为参考标准，常需相应调整其他助剂。新型合成树脂研究开发中，因缺少实践参考配方，需根据物理、化学作用机理，结构性能关系，参照其他材料，先从众多助剂中圈定有限品种，再进行筛选，此项工作难度最大。

2）性能配方 为满足产品使用性能要求或工艺要求，提高某方面的特性及探求新的配合剂等，通常是为降低成本，产品工艺、技术革新、新品中试等工作时采用。

3）生产实验配方 在多种配方研究的基础上，结合实际生产条件所做的实用投产配方，主要目的是评价配方的加工工艺性能。

1.2.1 设计原则

配方的结果直接影响到产品质量、使用寿命、生产效益、设备工艺适应性、销售成本，因此配方设计时应尽量从以下方面考虑全面：

1）对制品性能应用分析，确保质量标准原则；

2）原材料的分析，确保高效、节约、节能、安全环保、

匹配原则；

3）对成形工艺、设备、生产条件分析，确保生产协调、连续、稳定可靠原则。

1.2.2　设计方法

（1）配方表示方式

1）质量份配比（基本配比）　以树脂质量为 100 份，其他助剂都以相应的质量份来表示，它通常是以下配方表达的原始依据（液态物有时以体积代替），优点是实验研究时较简单方便。

2）质量分数配方　它是以基本配方的总质量为 100%，然后求出各种原料在配方总质量中各自所占的质量分数，优点是在科学分析、化学计算、样品解析时很方便。

3）体积分数配方：同质量分数配方，但计量单位为体积单位，通常用于生产中泵送计算时的产量计算。

4）生产配方（实用配方）　以设备规格和容量为基准，根据以上换算出来的符合生产的质量（体积）配方，用于生产操作十分方便。

（2）配方设计流程

1）新产品开发或消化吸收样品配方设计流程

① 用户、市场调研，确切了解产品使用条件（温度范围、工作压力、接触介质、受力情况、工作周期、频率、使用寿命等），查阅、收集国内外有关资料，总结经验，拟订性能指标作为设计检验配方的依据及实验评价测试标准。

② 针对产品结构设计和目标性能指标，查阅树脂资料，收集参考样品，并分析基体材料作为参考对比，首先选定可供选择的树脂种类和成形工艺。

③ 针对树脂特性和工艺，仔细分析结构与性能关系，从理论上进行物理、化学分析，计算、研究树脂结构与助剂作用关系，助剂之间的反应性，各种作用的适宜条件（温度、压力、时间），关注催化作用，初步拟订可能的助剂种类、结构特性、技术要求（纯度、浓度）。

④ 拟订一些基本测试配方，步骤如下（以配方设计三原则为准）（表 2.10-13）。

表 2.10-13　塑料基本配方的考虑原则

树脂种类，增塑剂体系，稳定剂体系，润滑体系	根据工艺及设备确定型号、牌号、是否并用树脂，根据树脂特点决定增塑体系，分别决定应用稳定体系和加工稳定体系 根据树脂极性决定内外润滑剂种类	用量范围拟订 100 用量范围依据黏度和硬度、刚性、弹性决定 用量范围依加工工艺和使用寿命决定 依加工初、中、末三期内外平衡决定
流动改性剂（含交联剂）（扩链剂）	根据加工工艺要求，如拉丝、吹塑、吸塑、熔融发泡需进行熔体补强，要考虑催化特性	依树脂黏度决定
增强剂及填料	根据性能要求和成本决定品种、结构	成本升高时，以性能满足需要为准，成本降低时，以工艺和性能极限为准
偶联剂（含分散剂）	依据树脂结构和填料结构决定，要考虑协同作用	用量可依表面积推算
其他	依特定指标选用	

⑤ 依据基本配方拟订实验工艺参数（温度、压力、加料顺序）。

⑥ 根据基本配方，实验分析技术。借鉴前人经验，决定变量数、变量名称、变量范围，确定变量实验配方（工艺参数也可作为变量）。

⑦ 常用方法

a）简单实验法　作重要指标与助剂变量关系曲线，分析直观方便，但实验量大。

b）正交实验法　实验量大幅度下降，但搜索范围需事先估计或初试。

c）均匀实验法　结合回归分析、大型统计计算软件等先进手段，可快速获得结果，但对实验要求较高。

⑧ 分析、计算求得综合平衡点，做出判断。

⑨ 选定几个相对好点进行重复检验，缩小范围。

⑩ 中试，检测实验结果，获得配方工艺性能、产品物理和化学性能，获取最佳工艺参数作为试生产参数。

⑪ 修正配方和工艺参数，拟定原料指标、生产配方、生产工艺、产品检验方法，制定工艺卡，试生产，获取生产参数。

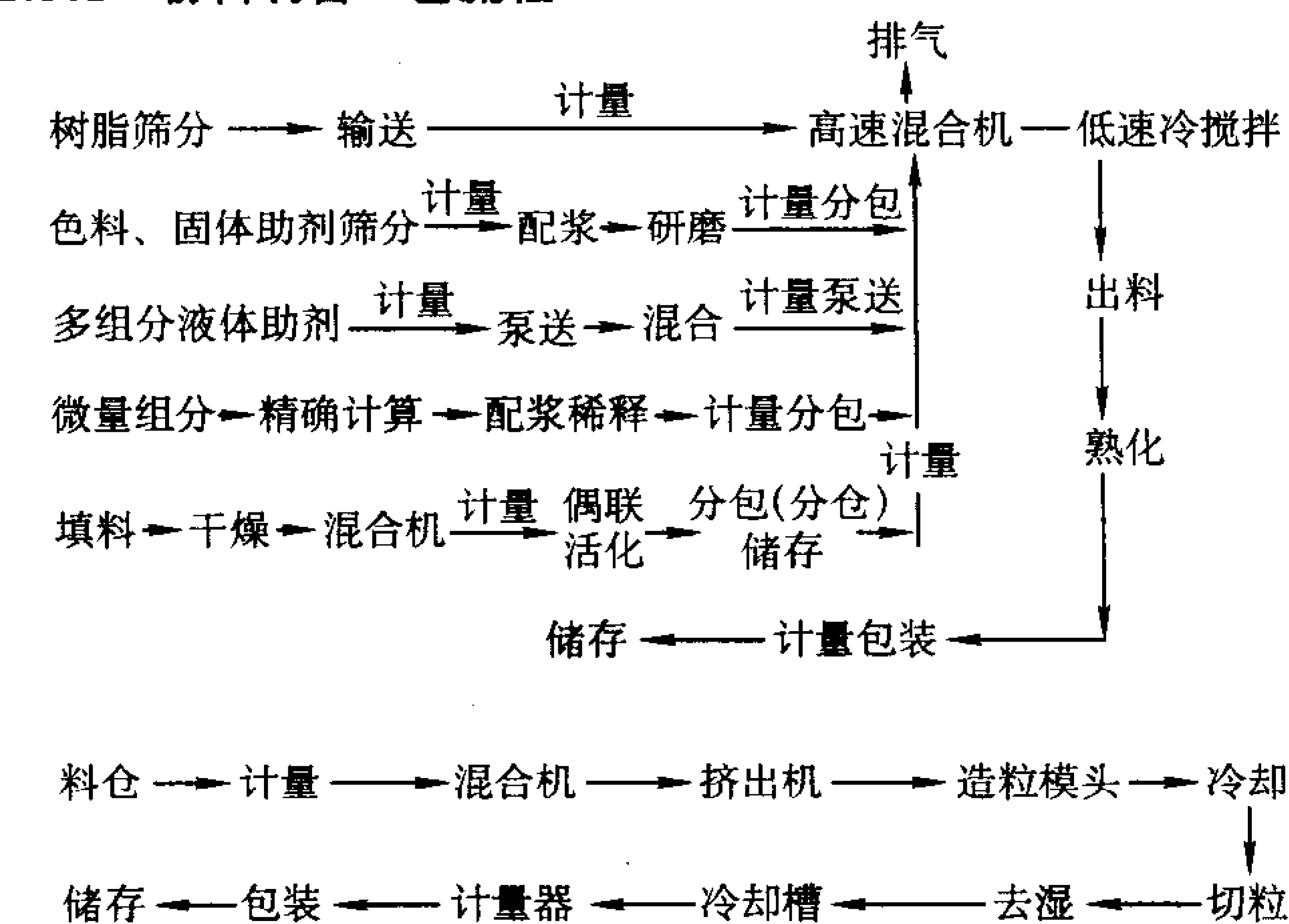
⑫ 投产。

2）生产技术革新，制品性能改进，原材料改进，新助剂评价，生产成本调低等工作。如变量数较少，以上程序可以适当调整和减省。

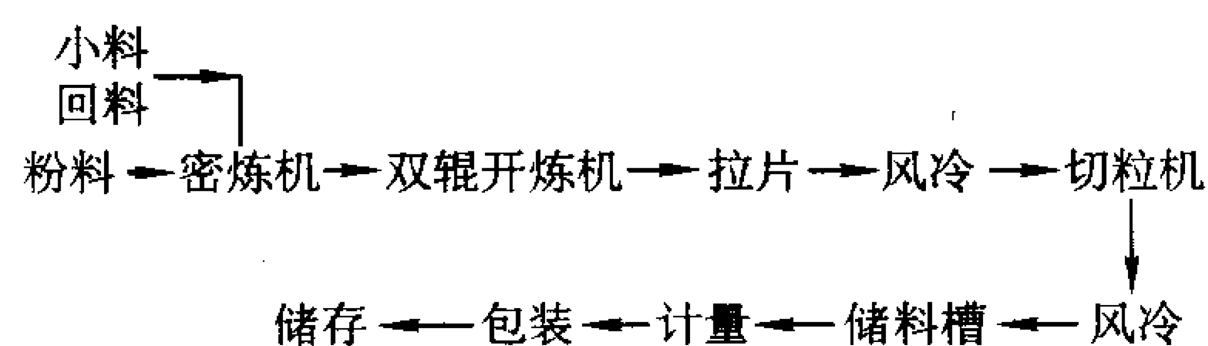
3）新材料应用开发和现有材料扩大应用配方设计程序。此程序用于研究开发人员，通常情况下并没有明确的应用目标函数，因此应属上述程序的基本配方前期理论研究性质。

1.3　粉料及粒料配制工艺

1.3.1　粉料制备工艺流程



湿混料造粒（第二类）



1.3.2　粉料配制

（1）原料准备

各类助剂和原料因生产、运输、储存条件、物理性质、化学性质不同，使用前应做前处理工作。

树脂填料等干粉物中有时可能有纸片、铁钉等杂质，粉料有时会有结团粗颗粒，运输、储存时可能吸潮，这些因素对后期塑化、表面处理等工作极其有害，因此需吸磁、干燥处理。

增塑剂等液态助剂因批次不同，质量有所差异，有时需恒温预热，利于混合吸收，因此要进行过滤、并批、预混、恒温等前处理，保证树脂均匀吸收，确保粉料质量稳定。

稳定剂、颜料、交联剂等为固体粉，粒状，结团状，有毒污染粉末等的小量样品，由于分散要求较高，计量不易稳定，通常需用液态助剂配浆、研磨、细化处理，制成浆料小包，既可防止粉尘污染，又利于分散，计量方便，操作稳定。

颜料、交联剂、偶联剂等量小，而作用强烈的助剂，通常需稀释增容，便于精确计量、分散吸收均匀，减少粉、粒料各批次差异。

低熔点、易溶固态物（如石蜡等润滑剂），需捣碎、熔化、溶解，保证分散均匀。

加工、性能改性剂等大块状助剂（如橡胶等）需切碎，成粉，成浆处理。

助剂、原料进厂后的抽样检测更是前期工作的必备环节。

固体物最好称重计量，液态助剂可泵送计量，保证系统密闭、连续，小样可做分包计量，一次批量制成长期使用，减少重量计量麻烦及误差。

助剂预混合：对助剂而言，预混合过程有利于助剂并批，减少批次差异，助剂预分散及小样计量准确，同时减少树脂混合时的计量压力，提高混合机利用率。

对填料等组分，预混合具有活化、分散、偶联等功能，可缩短树脂混合时间，将混合操作分散到各分支工序，有利于提高生产速度。

（2）混合过程

1）评价混合程度质量主要由两项指标决定。

① 组分均匀程度　指实际抽样样品各组分组成比率与理论总量比率的差异，差异愈小，则均匀程度愈高。

② 组分分散程度　主要是固态组分的问题，粗颗粒和团聚现象均是分散程度不好的现象，可从组分间的距离大小和粒径大小、分布情况几项进行判断。

2）原料混合　混合是依靠设备的搅拌、振动、空气流态化、翻滚、研磨、剪切等作用完成，有间歇操作和连续操作两种方式。对原料的要求是细度和密度尽量一致，混合工艺如下。

① 启动混合机，加入树脂粉，恒温（视情况而通冷、热水），驱除水分，液态组分吸收快则降温，吸收慢则升温；液态组分多时易加入部分填料；粉尘大时易加入部分液态组分。

② 喷射加入预先混合并加热至预定温度的增塑剂混合物，边搅拌边加入，速度视吸收快慢而定。

③ 加入稳定剂、染料和增塑剂调制并计量的小包。

④ 加入加工助剂和抗冲改性剂。

⑤ 加入颜料、填料、润滑剂。

⑥ 加入其他助剂。

⑦ 放料至低速冷搅拌机，混合物温度降至40～60℃时出料，否则易结团。

3）混合设备　见表2.10-14。

表2.10-14　常用混合设备

设备名称	作用原理	优缺点	应用类型
转鼓式混合机	混合室滚动，内设换向挡板，促进物料翻滚	混合作用较弱，用于干物料，密封好，污染小，噪声小，简单，能耗少，发热小	粒料，色母，干粉混合配色
螺带式混合机	双向螺带推动物料，借物料反复换向实现混合，外设加热冷却夹套，可控温	可用于润性和非润性物料，混合容易，范围很宽，混合作用中等，混合时间长	适用于大容量，冷混
捏合机	依靠一对搅拌器不断翻动物料，实现反复折叠和撕裂混合物料，带热冷却夹套，可控温，也可通惰性气体，真空等	结构简单，易维修、清洁，易卸料，剪切作用较弱，于润性物料更合适，混合能力较优	液体组分含量较大时，应用较好
高速混合机	混合室底部桨叶旋转，利用离心力作用翻动物料，并形成强剪切；利用挡板实现搅拌，利于分散均匀，外设加热冷却夹套，可控温	功率大，剪切强烈，混合作用好，混合效率高，可剪切发热升温	对润性和非润性物料均适用，对液体组分含量中等物料优，出料后需尽快冷却
低速混合机	混合室底部桨叶旋转，利用离心力作用翻动物料，并形成强剪切；利用挡板实现搅拌，利于分散均匀，外设加热冷却夹套，可控温	降低剪切速率，避免发热	对粒料混合，对粉料实现冷搅拌进行冷却，通常与高速混合机配合，提高生产效率

1.3.3　粒料制备

粉料制备属于简单混合，只能实现物料相互占有空间，物料分布只在宏观上均匀，故常称为初混物，此外表观密度太小，不利于成形时的排气，也不易进料，同时常适合有挥发物，因此工业上常需进一步制成粒料。

1）初混物的塑炼　初混物塑炼是借助加热和剪切力使初混物获得熔化、剪切、混合等作用而驱除挥发物，并进一步分散其中的不均匀组分，使材料更加均匀、性能更加优良、成形加工更加方便。

塑炼过程是在聚合物流动温度以上进行，且剪切速度较高，助剂在此条件下也易发生物性变化和化学反应，因此塑炼环境、条件（温度、速度、时间）要求很高，否则会导致性能急剧下降。

塑炼条件和终止依靠力学性能指标变化来确定，但工业生产时可依电流变化、截面形态、颜色黏度等判断。

2）塑炼设备　见表2.10-15。

3）造粒　塑炼完成后其产物呈片、条、块状，尚难加入成形机中，需用造粒设备（表2.10-16）制粒，有些工业回收料也需造粒再生。

表 2.10-15　常用塑炼设备

设备名称	作 用 原 理	性 能 评 价
双辊塑炼	利用一对相向旋转的加热辊筒加热物料，同时利用速率差，施加剪切，利用物料翻滚实现混合	操作简易，变化过程直观，拉片后可直接成粒，易排除挥发组分，剪切作用强，塑炼质量高，易回收废料，暴露于空气中操作，易高温氧化 加热温度一般不超过 200℃，黏度低，黏性大，高温材料不适合，主要用于 PVC、HDPE、ABS、橡胶、橡塑共混等材料，间隙式操作，效率较低，能耗较大，劳动强度高，劳动条件差，污染大
密炼机	由密炼腔和一对异形螺旋转子组成，夹套加热，转子有速度差，在啮合面和接合面均可施加剪切，物料可沿旋转方向和轴向运动，故剪切、混合能力较强	隔绝空气，氧化少，温度较高，塑炼压力可控，劳动环境好，适于 PVC、橡胶、塑料共混，尤其适于大块物料和回头料的加入，适应范围宽
挤出机	由耐热耐压料筒和螺杆组成，有时带排气口，由料筒加热和螺杆旋转实现加热、熔化、施压、剪切、混合、排气等作用，通过模头成条切粒	连续生产，塑化质量高，绝氧，对材料无限制。适用温度范围很宽，但必须有初混过程，对物料必须是粉、粒、液、熔体等形态

表 2.10-16　常用造粒设备

设备	原　　理	特点、性能	应　　用
切粒机	由旋刀与竖刀组成横切，由一对啮合刀纵切	速度高，切粒呈方形，形状规整，用于双辊塑炼片料	PVC、橡胶等软质或半硬质材料，冷切
切粒机	由旋刀与横刀组成横切	速度高，用于挤出条状物料，切粒显圆柱形	所有挤出材料，尤其是 PP、PA、PET 等不适合热切的低黏度材料
破碎机	由旋刀与横刀组成横切，由一组旋刀呈螺旋方式排列组成	用于异形件切碎，形状不规整，切碎物反复翻转切细	塑炼片、压延片、注射壳体件回收，用于半硬质材料，如 PVC、HDPE、PP 等
粉碎机	由旋转动锤和锤台组成	用于异形件粉碎，形状不规整，有粉状物和块状物	用于脆性材料如热固树脂塑炼物初粉碎，大壳体件回收
辗磨机	由一对带沟纹辗轮组成	靠挤压力辗碎	用于脆性材料、热固性塑料制粉
研磨机	一对磨盘组成	靠研磨作用粉碎	用于热固性塑料制粉
造粒机	由挤出塑炼机、挤出模头和平面旋刀组成，带风道、冷却系统	用于热切，挤出切粒物呈圆柱或圆片状	所有热塑性材料，但低黏度聚合物需配旋风冷却装置，否则易粘刀结团
切碎机	由旋转叶刀和定刀组成	用于丝、膜的粉碎	回收粉碎
团粒机	由旋转桨叶和辗轮组成	拉伸丝、条，经摩擦生热收缩成团	丝、扁丝、纤维再生

1.4　粉料及粒料工艺性能及测试

（1）热固性塑料的工艺性能

1）收缩率

① 计算式

$$S_L = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100\%$$

式中，S_L 为塑料收缩率；L_0 为模具型腔在室温和标准压力下的单维尺寸；L 为制品在相同情况下与模具型腔相应尺寸。

② 影响热固性塑料制品收缩率的因素

a）化学结构改变　由线型结构转为体型结构的体积收缩。

b）热收缩　由高温冷却到低温时体积收缩。

c）弹性回复　模压压力下降后，体积回复。

d）塑性回复　压力去除后有局部塑性变形。

③ 收缩太大造成制品超差、翘曲变形、开裂，因此应从材料及工艺两方面加以改进：

a）物料应干燥及预热，适当提高预热温度或时间；

b）适当降低成形温度；

c）延长硬化时间；

d）增加成形压力；

e）延长冷却时间；

f）改进填料类型；

g）降低流动性；

h）改进料流形状；

i）增大铸口尺寸；

j）适量减少制品厚度。

2）流动性　塑料在受热和受压下充满整个模具型腔的能力称为流动性。

① 流动性测定方法

a）测流程法　在标准模具中，于固定温度、压力及施压速率下，测定塑料在模具中的流动距离。

b）测流动时间法　在标准模具中，于固定温度、压力下，测定模具从开始加压至完全闭合所需的时间。

② 流动性影响因素　树脂分子量大小及性质。

a）填料性质、形状、大小、含量。

b）水、增塑剂、润滑剂含量。

c）模具光洁度，流道形状。

d）预热及成形温度。

e）模压压力，预压压力。

工艺上对流动性的要求需视制品形状、流程长短、填料状况、制品性能要求和尺寸精度而定。

3）水分与挥发分　塑料生产、储存时会含有吸附水分或未排完的游离水分，受热固化时会排出低分子副产物（如氨、醛、水等），这些低分子物过多会引起流动性过大（增塑作用），成形周期长，收缩率增大，起泡，多孔，翘曲，表面波纹，闷光，电性能下降，力学性能下降。但少量的低分子物有利于塑化流动。

测量方法：称取试样（约 5 g）于 100～105℃ 干燥 30 min，测定质量损失率，一般要求在 3.5～4.5 之间，具体指标参见国标或工厂实际需要。

4）细度与均匀度　细度是指颗粒直径（mm），均匀度是指颗粒直径分布，分布愈窄则均匀度愈高。

细度小则通常制品外观好，且电性能和力学性能好，但过细则比容积上升，成形时压缩比太大，空气不易排出，甚至引起气泡，有时过细会破坏纤维填料结构，使脆性增加且制备细粉会使成本上升，所以细度以能满足工艺和制品性能为准，一般可控制在 500 目左右。

均匀度也有一定的要求，因为分布太宽时，生产、储存时因重力和振动作用会形成沉降分离，生产时颗粒受热不均，计量也不方便，且产品性能不均匀，但过窄则会降低生产效率，提高成本。

5）压缩率

$$\text{压缩率}=\frac{\text{制品的相对密度}}{\text{塑料的表观相对密度}}=\frac{\text{塑料的表观比容}}{\text{制品的表观比容}}$$

压缩率与细度有一定关系，压缩率太大，则装料室必须加大，预压、预热困难，生产周期也会延长，工业上降低压缩率的通用办法是预压。测量方法：从规定高度自由落体时填满测量容器的物料质量（参见国标）。

6）硬化速率　硬化速率是指用塑料压制标准试样（ϕ100 mm × 5 ± 0.2 mm）时使制品物理力学性能达到最佳值的速率（s/mm 厚度），值愈小则硬化速率愈高。其影响因素包括：模压温度，模压压力，材料交联反应性质、预压、预热条件等。测定方法：测定一组压制工艺条件保持不变，各个试样逐次增加 10 s 压制样品，测定其性能指标，绘成性能-时间曲线，即确定硬化时间，从而标出硬化速率。

（2）热塑性塑料的工艺性能

热塑性与热固性塑料之间的差别主要体现在定型阶段，即热塑性塑料依靠冷却，成形过程中黏度不随受热时间改变，故主要是收缩和流动两项不同。

1）收缩作用　热塑性塑料收缩涉及三个方面：

① 塑料体积与热膨胀的关系，固态时呈线性关系，但由固态转变为熔态时体积膨胀加速，呈非线性关系；

② 塑料体积与相变的关系，当相变发生时，体积呈跃进式增加，且可能存在多级相变；

③ 由于高分子热运动原因，无论膨胀或收缩均存在很强的滞后效应。

2）影响因素　无定形塑料体积在熔化凝固时有加速变化趋势，且受到温度和压力的强烈影响，尤其是随着冷却速度和冷却历程的不同，体积变化有很明显的时间滞后性。

结晶性塑料在熔化和结晶时，体积呈突跃时变化，当晶型变化时，也会相应发生突变，因此温度、压力、加热、冷却速度和历程的影响更加复杂，尤其会产生后收缩现象。

工业生产时，各部分的冷却速率和内部压力不完全相同，会导致收缩不均，厚壁部分之间的内部冷流还会导致取向发生、形成内部应力，导致翘曲变形。

3）收缩现象及原因　见表 2.10-17。

表 2.10-17　热收缩现象及产生原因

现　象	原　因	对　策
尺寸超差	无定形聚合物凝固时，体积加速减小，结晶聚合物相变引起体积突变	材料选型更换，增加压力，控制模温或结晶过程，增加填料
存放过程变形或收缩	收缩滞后，通常是急冷引起，结晶材料是因后结晶和二次相变引起	热处理，消除内应力，加速二次相变
内部取向	制品厚薄不均，厚的部分冷却慢，形成内部密度差和压力梯度，导致低温冷流	模温要有一定分布，薄的部分需调高
制品翘曲	对韧性材料，薄壁部分刚度差，收缩应力使其变形	提高模温，消除收缩应力，二次热定型
内部空泡、表面凹陷	厚壁制品外壁先冷，内部仍呈熔体，当内部冷却时，外壁受到拉力，熔体内壁运动，形成空泡，外壁形成凹坑	提高模温和补料压力，改进结构设计，设补料坑

热塑性聚合物成形时因收缩引起的现象繁多，与制品结构设计、成形温度、压力、加热冷却的热历程、材料特性（结晶与否，有否多级相变）、受剪切与否、局部取向、弹性变形、助剂情况、吸湿能力等许多因素有关，十分复杂，生产时需根据实际情况调节。

2　分散体

塑料成形加工用分散体系是固体树脂与分散剂、稀释剂组成糊状悬浮体。经过赋形、熔融、冷却定型即可完成成形。分散体特点在于其比溶液有更高固含量，又具有相同或更低黏度，且又具有易成形，流动性易调节，可制成厚壁制品。随着加入组分特性的不同，溶胶塑料的性质有很大不同，可分为以下四类。

1）塑性溶胶　树脂悬浮体，液相由增塑剂组成，为保证其流动性，增塑剂含量较高，故制品属软质制品。

2）有机溶胶　树脂悬浮体，液相由分散剂和稀释剂组成，分散剂中可用也可不用增塑剂，但应为具有一定分散能力的挥发性组分，它克服了塑性溶胶的缺点，可制成硬质制品。

3）塑性凝胶　加入胶凝剂的塑性溶胶，又称增塑型胶凝糊。

4）有机凝胶　加入胶凝剂的有机溶胶，其特点是具有

宾哈流动行为，塑形后不会因重力作用而发生流淌、塌落，熔融时保持塑性不变，可保证壁厚均匀。

2.1 溶胶塑料组成及作用

溶胶塑料所含组分有树脂、分散剂、稀释剂、胶凝剂、稳定剂、填充剂、表面活性剂及其他特殊要求而加入的助剂。在粉、粒料中加入的助剂均可使用，以下是溶胶塑料组分中需特别说明的几种。

1）树脂　制备溶胶塑料对树脂粒径和形态有一定要求，即塑性溶胶要求0.2～2.0 μm，在有机溶胶及凝胶中要求更细小，即0.02～0.20 μm，原因在于不同体系的表面溶剂化能力不同，颗粒太大制品不均匀，存放时沉降，颗粒太小易过度溶剂化使黏度上升，球形结构表面积小，易控制溶剂化程度，对乳液法疏松型结构，易吸附分散剂，因而分散性好，而乳液树脂相对分子质量较高，力学性能更加优良，又可适当地阻止过度溶剂化。有机溶胶因分散剂溶剂化能力较弱，故要求粒径细小一些。

2）分散剂　分散剂有增塑剂和挥发性溶剂两类，根据工艺要求，确定加入与否。分散剂性能直接影响到溶胶黏度，其主要影响因素如下。①增塑剂黏度：增塑剂黏度大，则溶胶黏度高。②溶剂化能力：溶剂化能力强，则黏度上升速度快，存放时间短。

常用增塑剂溶剂化能力排序如下（对于PVC而言）：磷酸芳酯类＞邻苯二甲酸酯类＞长链二元脂肪酸酯类＞环氧油类＞聚合物型增塑剂类及其他次增塑剂。

因此工业上邻苯二甲酸酯类的黏度、溶剂化能力适中，强度好，存放时间长，成为主分散剂，根据存放时间和工艺要求适当配用其他品种，调节溶剂化程度、黏度和成本。

挥发性溶剂与增塑剂的要求相同，主要是酮、酯、醇醚，如甲基异丁基甲酮、二异丁基甲酮等，其沸点应在100～200℃之间。

3）稀释剂　稀释剂的作用是降低溶胶塑料黏度，削弱分散剂的溶剂化能力，延长存放时间和稳定黏度，一般为烃类。稀释剂的要求同增塑剂，但沸点应略低于分散剂，保证在加工熔融时先逸出来。

4）胶凝剂　胶凝剂的作用是使溶胶体变成凝胶体，具有调节流变性能的作用。常用品种为有机质膨润土、金属皂类，用量为树脂的3%～5%。

5）填充剂　填充剂具有降低成本、补强、增刚、耐磨、调节黏度等各种作用，品种与粉、粒料相同，主要要求有：①粒径应合适，大小和形状以产品要求为准，但过大易沉降分离，②吸油量不能太大，否则黏度上升太多，吸油量与其表面结构、形状、空洞、极性有关，视分散剂性质而定。为降低成本，粒径可适当放大。

6）表面活性剂　表面活性剂可用来降低或稳定黏度、促进脱泡等，PVC糊中可用三乙醇胺、羟乙基化脂肪酸、高分子量烷基磷酸钠等。依据产品性能要求和加工操作的方便性而选择加入，但应注意不能对溶剂化作用有太大影响。

2.2 溶胶塑料制备

（1）设备

常用配胶设备如下。

1）球磨机　剪切效率高，研磨效果好，分散均匀，密封性好，可用于固含量高、黏度大的溶胶配制。

2）立式混合机　行星搅拌立式混合机，结构简单，易卸料，易清洁，适于配制黏度较小、挥发性小的塑料溶胶或凝胶。

3）捏合机　配料量大，结构简单，维护方便，卸料方便，但剪切混合能力较弱，适合黏度适中、对分散要求相对较低或较易分散的塑性溶胶和凝胶。

4）三辊磨　用于配制小样和溶胶研磨、脱泡。

脱泡的方法：①薄层脱泡；②真空脱泡；③离心脱泡。

（2）溶胶塑料流变性及配制注意事项

溶胶塑料配制时要注意分散，防止结团，黏度、流变性及储存稳定性，因此从工艺上应加以控制。溶胶塑料配制时可能出现3种状态：絮凝状、表面溶剂化状（分散状态）、过度溶剂化状态（溶化状态），工艺上要求的是分散状态，此时黏度最低。

溶胶塑料几乎可以出现流变学中牛顿型、假塑型、膨胀型、宾哈型4种典型流变特征，这与助剂类型、剪切力大小、树脂溶剂化层厚度、絮凝、粘连（过溶剂化）、剥离、颗粒敛集、粒子膨胀、粒子变形、表面电荷、活性剂、结团等因素密切相关。

（3）工艺上应注意问题

1）混合及储存时应注意冷却，防止过溶剂化，否则黏度上升。

2）储存时避免接触铁，保证化学稳定。

3）防止结团，故开始混合时液体不应太多，应分批加入（对液体含量大时而言）。

4）分散剂具有亲树脂基团，会吸附于树脂表面产生溶剂化而防止絮凝，但当其渗入树脂内部形成溶胀时，黏度会上升；稀释剂没有亲树脂基团，具有絮凝作用，可限制深度溶剂化，溶剂化和絮凝均会使黏度上升，因此应求得平衡。

5）微量助剂和固态助剂首先配浆、研磨，保证分散均匀和计量准确。

6）活性剂、稀释剂具有很强的黏度、脱泡、流平等工艺性能和调控能力，注意合理选用。

7）搅拌卷入的空气是制品中出现气泡的重要原因，应注意脱泡。

8）搅拌配制总会有固结现象，三辊研磨可保证制品均匀。

9）结团或粗颗粒杂质是破坏表面涂刮质量和力学性能的重要原因。

10）流变特性主要靠工艺和助剂调节。

11）树脂类型、粒径选择和过筛是必需的，需依分散体系而定，有时还需研磨，球形、疏松表面为好。

3 溶液配制

3.1 溶液组成及作用

有些聚合物其热流动温度与分解温度接近或热熔黏度很高，又没有合适的增塑剂，有些本身就是液态（预聚体），有些产品或工艺（如涂布、浇注）等本身不要求或不适合本体热熔融加工，因此，需要配制成聚合物溶液，通常用于流延法生产薄膜、胶片、浇注溶液纺丝、黏布、黏合等工艺中。其组成主要是溶质和溶剂，溶质是树脂及各种助剂，溶剂是烃、芳烃、卤代烃、酯、醚、醇等低沸点易挥发溶液，也可以是单体，成形以后它们需去除或反应掉。此外，较重要的还有稀释剂、流平剂、脱泡剂、交联剂、固化剂、引发剂、促进剂、催化剂。

3.2 溶液配制

溶液组成中的助剂与粉粒料基本无差别，关键是溶剂的选择问题，其基本原则是对聚合物有良好的溶解性能。无色、无臭、无毒、不燃，不与树脂和助剂发生不良反应，沸

点适合，成本低。但首要的是溶解性能要合适。

(1) 溶剂选择

溶剂对聚合物的溶解能力如何可依据三种方法判断。

1) 结构相似 当溶剂结构和聚合物单元结构相近、相似时，相溶能力一般较强，可作为参考方法。

2) 溶解度参数（δ）相似

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$$

式中，E 为物质的摩尔蒸发能，cal（1 cal = 4.184 0 J）；V 为摩尔体积，cm^3；$\delta_{聚}$ 与 $\delta_{溶}$ 差距在 0.1 以内时，能互溶的可能性比较大。

但注意有结晶和氢键存在时会出现偏差。

工业上采用混合溶剂比较理想，其计算方法如下：

$$\delta_m = \frac{n_1 V_1 \delta_1 + n_2 V_2 \delta_2 + \cdots}{n_1 V_1 + n_2 V_2 + \cdots} = \frac{\sum n_i V_i \delta_i}{\sum n_i V_i}$$

式中，n_i 为某一溶液的摩尔分数；V_i 为某一溶液的摩尔体积；δ_i 为某一溶液的溶解度参数。

通过调整溶剂比例，而使 δ_m 与聚合物溶解度参数接近，可使非溶剂混合成良溶剂。这种方法可使溶剂范围扩大，并有效地降低成本。

3) 分子间力作用 当溶剂与聚合物间有强相互作用力（如色散力、偶极力、氢键等）时，相容性较好。

(2) 聚合物溶解

溶液配制时，工艺上涉及两方面问题：溶解过程要快，溶液黏度合适。

1) 溶解过程 聚合物通常是粉、粒、片状，当与溶剂接触时，首先是部分溶剂溶入分子链的空隙中发生溶剂化，体积膨胀，之后颗粒成为黏性小团，工艺上此时为重要控制阶段，否则会粘连成团块，使溶解过程延长。控制上主要是加速溶胀和扩散作用，工艺方法是采用疏松或小颗粒原料，加热和增强搅拌，要求溶剂化速度要适当，利用分散和浸润可加快。

2) 黏度

① 黏液黏度取决于溶剂黏度、溶液浓度和聚合物性质、分子量、温度、溶剂相容能力等因素，可表示为：

$$\eta = \eta_0(1 + Ac + Bc^2 + Cc^3 + \cdots)$$

式中，η 为溶液的黏度；A、B、C 为常数（与聚合物性质、相对分子质量有关）；η_0 为溶剂的黏度；c 为溶液浓度。

② 结晶 结晶聚合物的溶解较困难，溶剂化作用很难破坏聚合物结晶，通常只溶胀而不溶解，只有升高到熔点以上才会发生溶解，结晶或溶解时黏度会有突变，升高与否取决于链的伸展状态和结晶度。

③ 温度 温度对黏度的影响除结晶因素外，另一个因素是溶剂化能力，对良溶剂，黏度随温度升高而下降，在不良溶剂中分子链是卷曲状态，升温使其伸展，导致黏度上升，因此除溶剂黏度外，链的卷曲状态及链间作用力是另一控制因素。

当链是伸展状态时，剪切趋向于链排序取向，黏度下降，即假塑性流动。当高浓度下形成胶凝结构时，破坏该结构需一临界力，即表现为宾哈流体行为。这些现象大大扩展了溶液的应用范围，在工业上具有十分重要的应用价值。

(3) 溶液制备

对液态树脂主要是加入引发剂、硬化剂、活化剂、催化剂等助剂，需要控制加入温度和注意冷却，否则会提前硬化，对固态树脂溶液制备的关键在溶解过程，通常在带有控温夹套的搅拌釜中完成，关键是防止结团和促进溶解，具体方法有两种。

1) 慢加快搅 先将溶剂加热恒温，搅拌状态下缓慢加料，其速度以不结块为准。

2) 低温分散法 先将溶剂降温至对聚合物失去活性为止，搅拌状态下再一次投入原料，不断搅拌至分散均匀，然后升温溶解。

两种方法如何选用需视溶解时的吸热、放热变化，分散体及溶解黏度大小、变化，溶解速度，分散及溶剂化快慢，是否易结团等因素而定。溶解完成后再经过滤、脱泡、冷却后即可使用。

3.3 工艺性能测量方法

1) 旋转黏度计。
2) 黏度杯。
3) 落球黏度计。
4) 毛细管黏度计。

3.4 应用

1) 流延成膜工艺。
2) 物理发泡（酚醛发泡隔热材料）和反应成形。
3) 分离膜、离子膜制备。
4) 溶液纺丝（人造纤维、高弹度纤维制造）。
5) 微球、微胶囊制备。
6) 聚合物纳米球。
7) 本体预聚物挤出造粒。
8) 胶黏剂制备。
9) 涂料、涂布、防腐、涂装、表面装饰等技术。
10) 溶液共混。

4 塑料着色

当白光透过一个三棱镜时，会分解成按红、橙、黄、绿、蓝、紫排列的彩色可见光，这样的光带称为可见光谱，如图 2.10-1 所示。

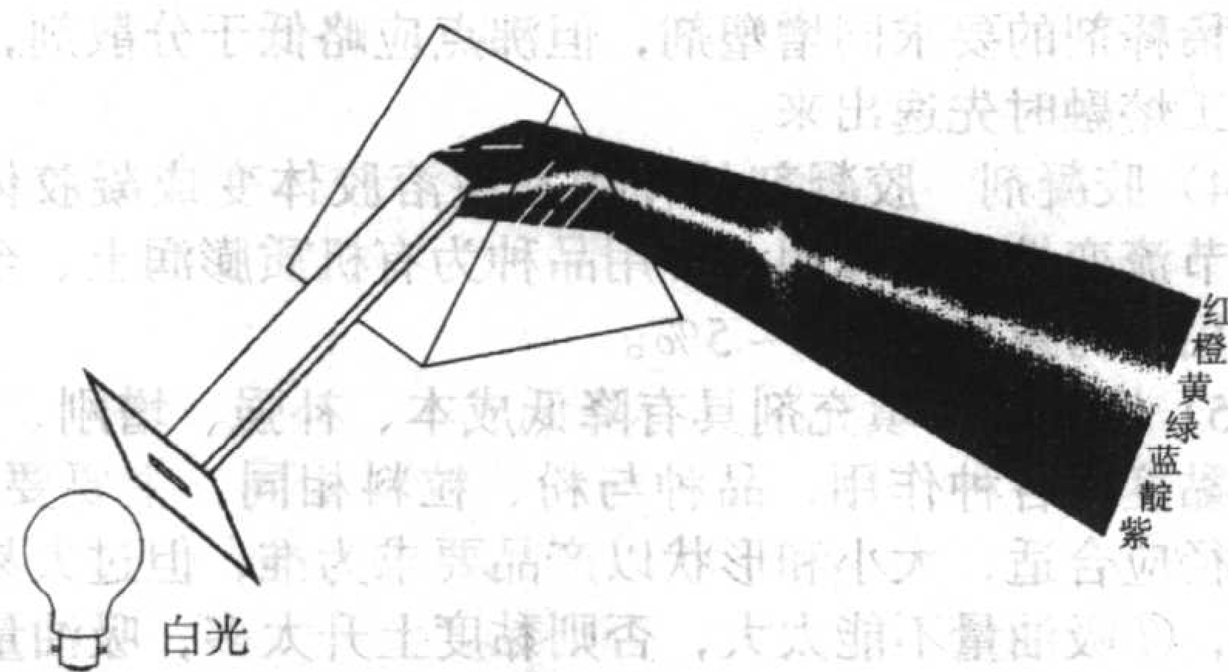


图 2.10-1 白光散射成可见光谱

着色工作者对颜料的颜色非常重视，颜料的颜色是颜料的重要技术指标之一。颜色辨认是人眼受到一定波长和强度辐射能的刺激后所引起的一种视觉神经的感觉，通过这种光波物理刺激人的生理系统，而引起人的心理反应。人类可以看到作为颜色的特定波长如图 2.10-2 所示。

“绯红”或“鲜红”时仍会以不同的方式来解释。因此，用语言来表达颜色是不够准确的。为了更准确地表示颜色，彩色世界的颜色应由下面几个属性组成：色调、亮度和饱和度，又称为彩色三要素。

1) 色调（H） 又称色相（hue），是色彩最主要的特征，是色与色的主要区别。正如苹果是红的、柠檬是黄的、天是蓝的。我们用色调这一术语在彩色世界里把颜色区分为红、黄、蓝等类别。此外，虽然黄和红是两种截然不同的色调，但是把黄和红混合在一起就产生了橙色（有时称之为黄-红）；混

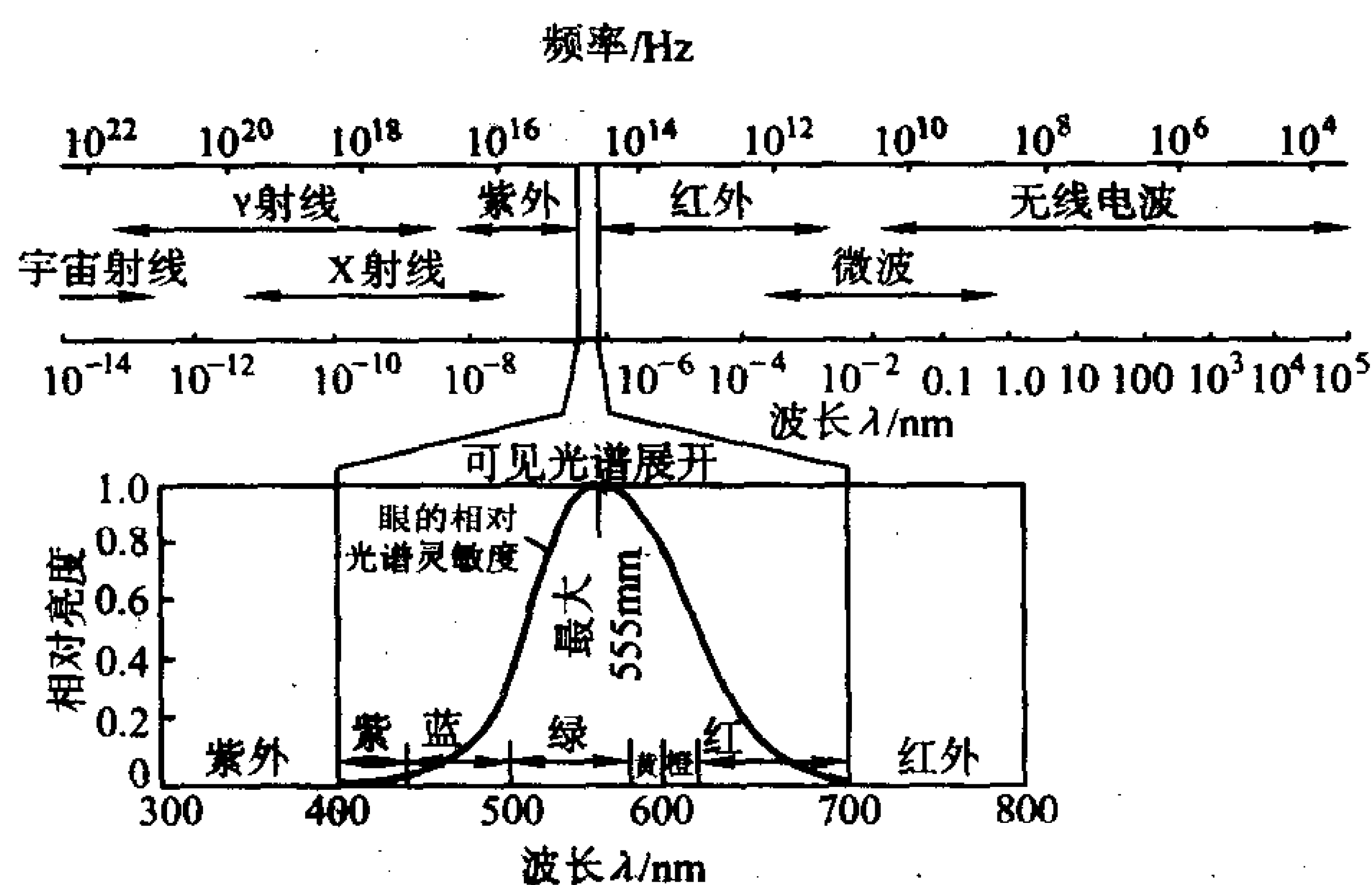


图 2.10-2 电磁辐射光谱和眼的相对光谱灵敏度

合黄和绿产生黄-绿；混合蓝和绿则产生蓝-绿等，把这些色调衔接排列，就形成如图 2.10-3 所示的色环。色调体现了颜色在“质”方面的关系。色调——红、黄、绿、蓝等构成了色环。

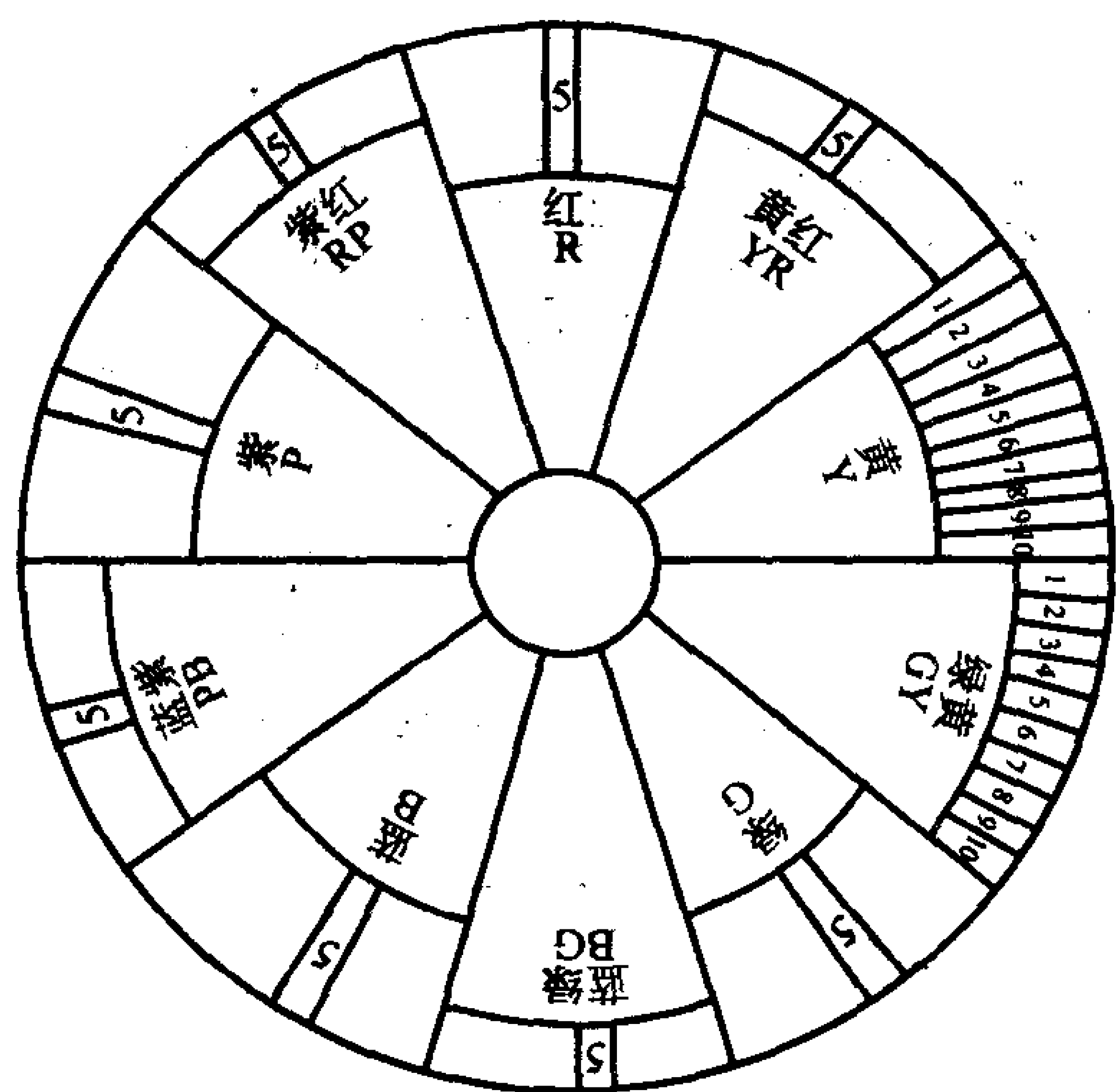


图 2.10-3 孟塞尔色环

孟塞尔颜色环以红（R）、黄（Y）、绿（G）、蓝（B）、紫（P）5 种色为基础色相，中间加入黄红、黄绿、蓝绿、蓝紫、紫红 5 种过渡色相，构成了 10 种色的色相环。10 种色还可以细分为 10 个等级，这样共有 100 个色相，色环直径两端的色为互补关系，例如蓝色光的补色是黄色光，互补的色光混合得到白光。

2）明度（V） 又称色值（lightneer value），对于色调相同的颜色，如果光波的反射率、透射率或是辐射光能量不相等时，最终的视觉效果也不相同。这个变化的量称为明度，也就是颜色有明暗之分。比较各种颜色的明度时，颜色就有明亮和深暗之分。例如，比较柠檬的黄色和柚子的黄色，毫无疑问，柠檬的黄色就比较明亮。从图 2.10-4 可以看出，亮度沿垂直方向变化，越往上色彩越明亮，反之，则越深暗。明度体现了颜色在“量”的不同。

3）饱和度 又称色度（saturation chroma）、纯度。饱和度是在色调“质”的基础上表现出的颜色纯度。单色的可见光是最饱和的彩色，即饱和度最大，掺入白光成分愈多，就愈不饱和。在黄色中，柠檬的黄色和梨的黄色相比较，会认为柠檬的黄色更明亮一些，但除此以外还有一个大的差别就是柠檬的黄色显得鲜艳，而梨的颜色则显得阴晦。这种差别称之为饱和度或鲜艳程度。从图 2.10-4 可以看出，饱和度分别由中心向两侧随着水平距离的增加而变化。离中心越近，色彩越阴晦；离中心越远，则越鲜艳。

色调、明度、饱和度颜色的三个属性放在一起，可以组成一个三维立体，如图 2.10-5 所示。色调形成该立体的外缘，明度作为中央主轴，而饱和度作为水平横轴。世界上一切颜色均分布于如图 2.10-5 所示的主体，于是形成了如图 2.10-6 所示的色立体。由于饱和度各梯级的大小对每一种色调和明度都是不等的，因此色立体的形状很复杂，但却能把色调、明度、饱和度的关系以直观的方式来表达得清清楚楚。

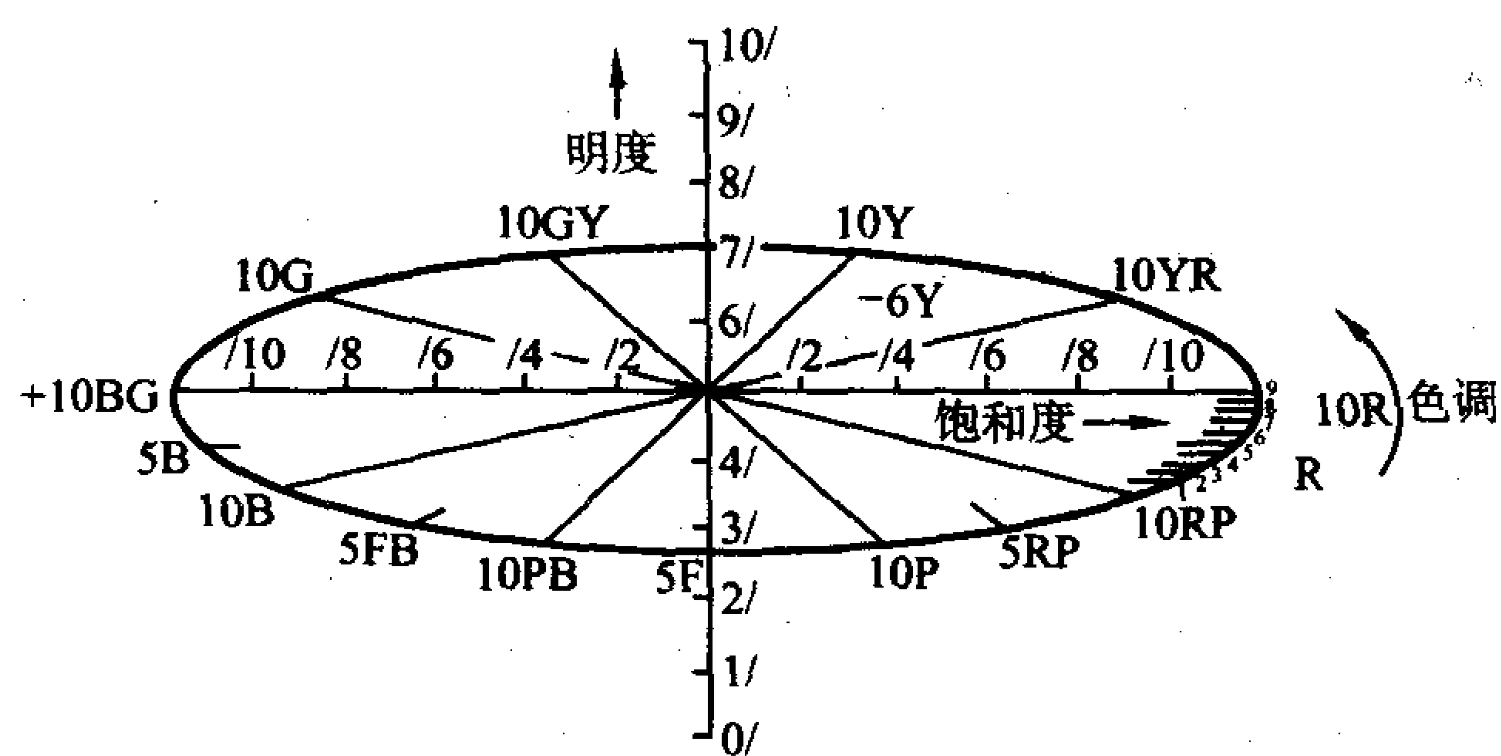


图 2.10-4 孟塞尔颜色系统图

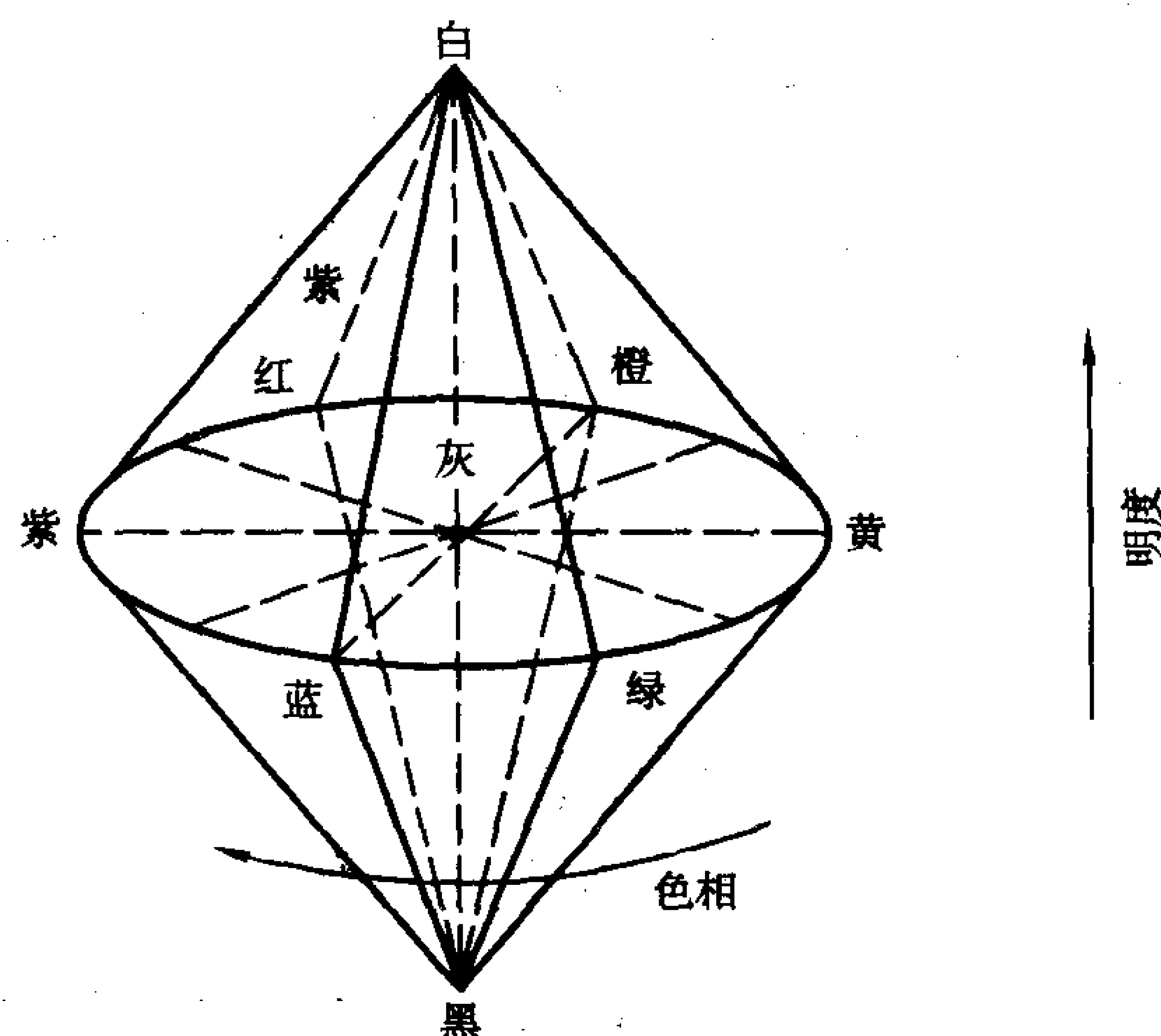


图 2.10-5 颜色圆锥体系——孟塞尔颜色体系

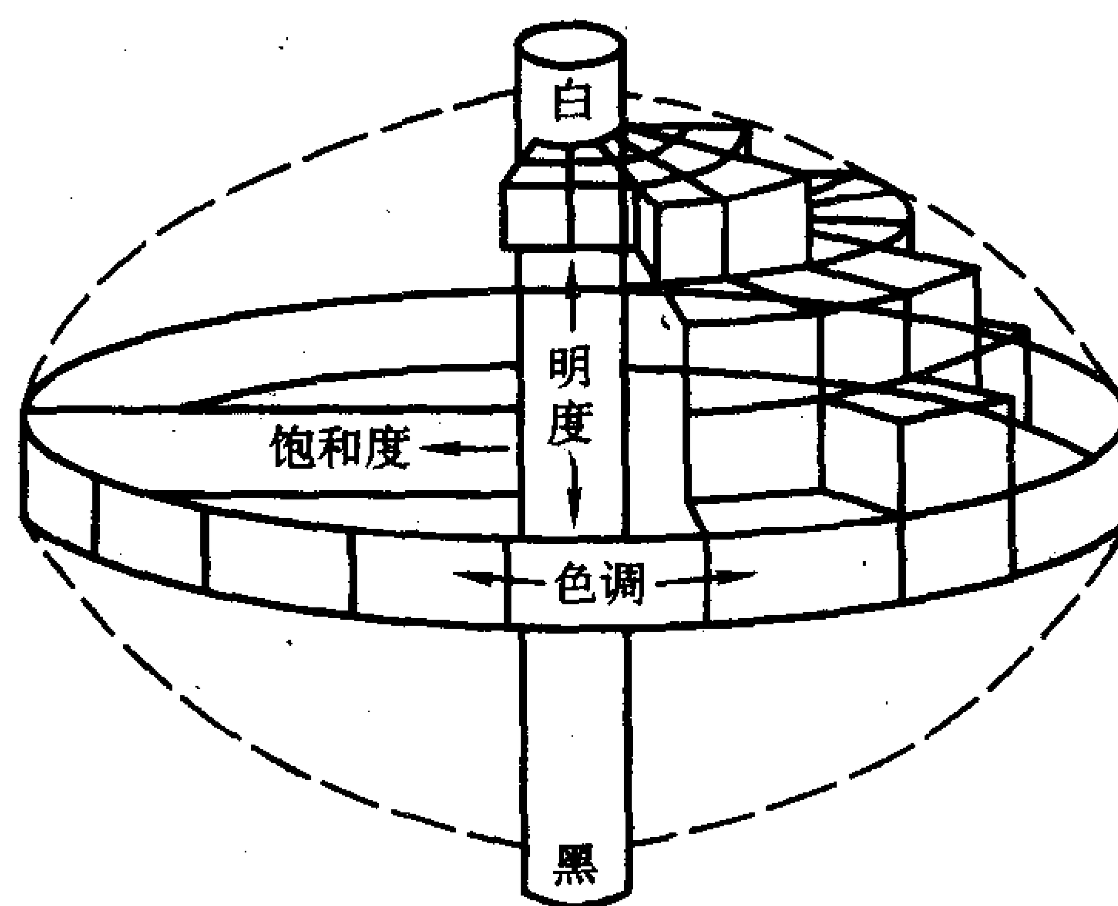


图 2.10-6 三维（色调、明度、饱和度）立体图

4.1　中国颜色体系的国家标准

中国颜色国家标准体系由无彩色系和有彩色系组成，以色立体表示。无彩色系是一维的，由白色和绝对黑色及由不同比例的黑白混合成的灰色组成，统称中性色，以符号 N 表示。有彩色系由颜色三属性：色调、明度、饱和度组成。色调以符号 H 表示，色调环上表示方法与CIE色度图的形式一致。明度以符号 V 表示，区分颜色的明暗程度共分11级。饱和度以 C 表示，是区分颜色浓淡程度的一种颜色属性，以中心轴作为起点，随着色调环扩大，饱和度也随之扩大。颜色的表示方式为 HV/C（色调×明度/饱和度），与孟塞尔颜色体系表示方法基本相同。

4.2　颜色的定量描述及国际表色系统

CIE色度系统真正做到了定量描述颜色的要求。它是鉴于每一种彩色都能选用三个选定的原色适当地混合来组成这一原理，用三刺激值来定量描述颜色的，这类系统也称为混色系统。CIE色度系统是一个重要的表色系统，但不是唯一系统。其他系统如常用的孟赛尔系统、奥斯瓦尔法系统、瑶典自然色系统、美国光学学会匀色制系统等。这类系统采用各种颜色混合制成许多尺寸相同的小卡片，按一定原则依次序排列起来，给予每个颜色卡片以相应的字符和数码，人们通过卡片的数码传递颜色信息，这类颜色系统也称颜色次序系统（color-order system）。

（1）颜色的数字测量——色调、明度、饱和度标度　为了使人们更容易和准确地表达颜色，提出了一种用数字来表示颜色的方法，就如同表示长度、质量一样。其中最有名的为Y×Y色空间法和 $L^* a^* b^*$ 色空间法。

2）颜色的系统命名法　颜色的系统命名法，较为常见的有孟塞尔颜色系统和CIE颜色系统。孟塞尔（Munsell）颜色系统，是孟塞尔在1905年建立的一种颜色系统，按照这一系统，颜色被分成10种基色，如图2.10-7，中心轴即为明度轴。10种基色围绕着明度轴，离中心轴越远，颜色的饱和度越高，也就是颜色越纯。

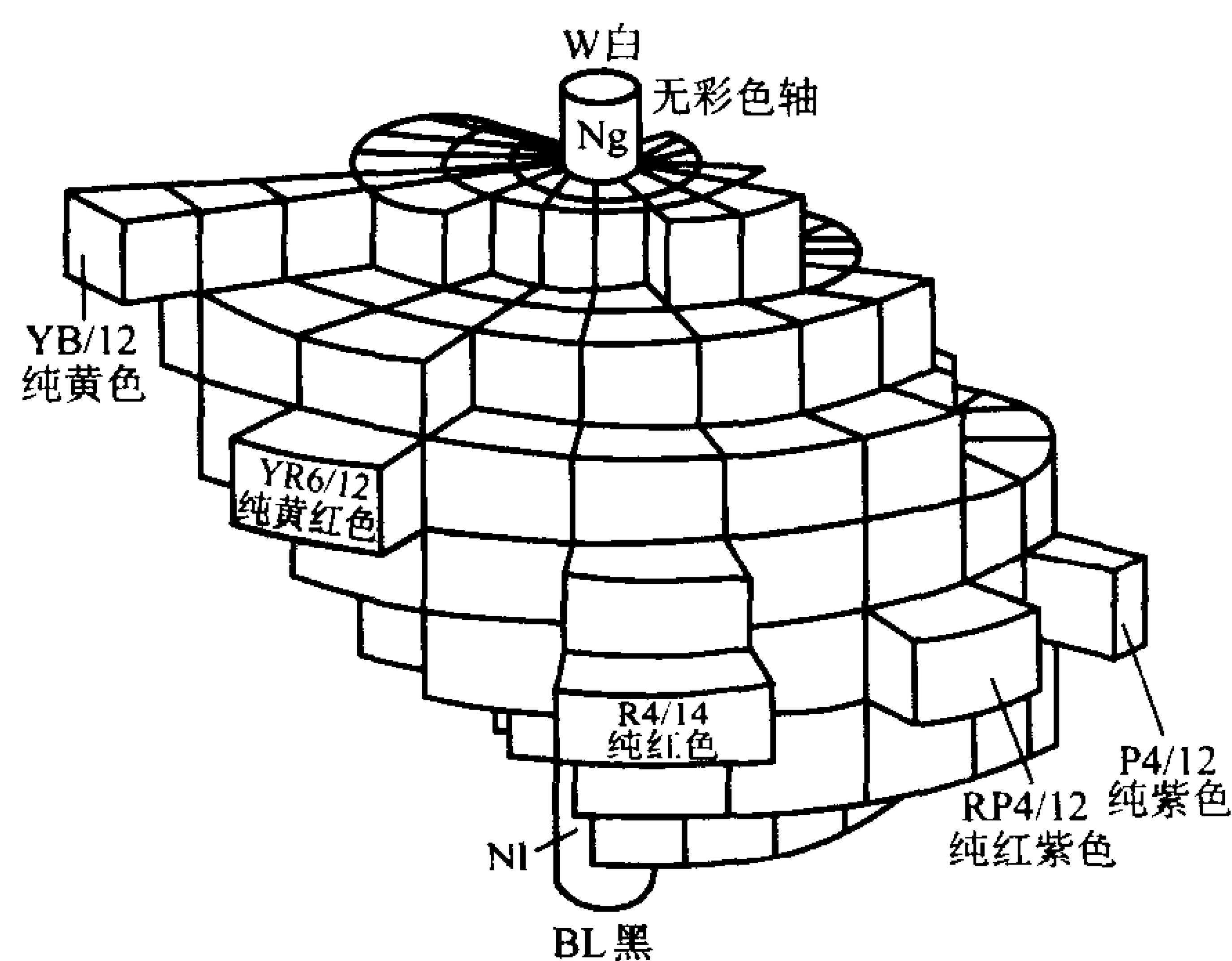


图2.10-7　孟塞尔颜色系统空间模型

CIE颜色系统——$L^* a^* b^*$ 色空间（也称CIELAB），全称是commissionm internationale de I 'eclairage，是国际照明协会的法文名称，CIE负责对光源、光学仪器和色度学制定统一的国际标准。$L^* a^* b^*$ 色空间是当前最通用的测量物体颜色的色空间之一，是由CIE在1976年制定的。

在这一色空间中，L^* 是明度，a^* 和 b^* 是色度坐标，如图2.10-8和图2.10-9所示。图2.10-8所示的为 a^*、b^* 色调图。其中，$+a^*$ 为红色方向，$-a^*$ 为绿色方向，$+b^*$ 为黄色方向，$-b^*$ 为蓝色方向，中央为消失区；当 a^* 和 b^* 值增大时，色点远离中心，饱和度增大。图2.10-10为有关颜色的形容词。

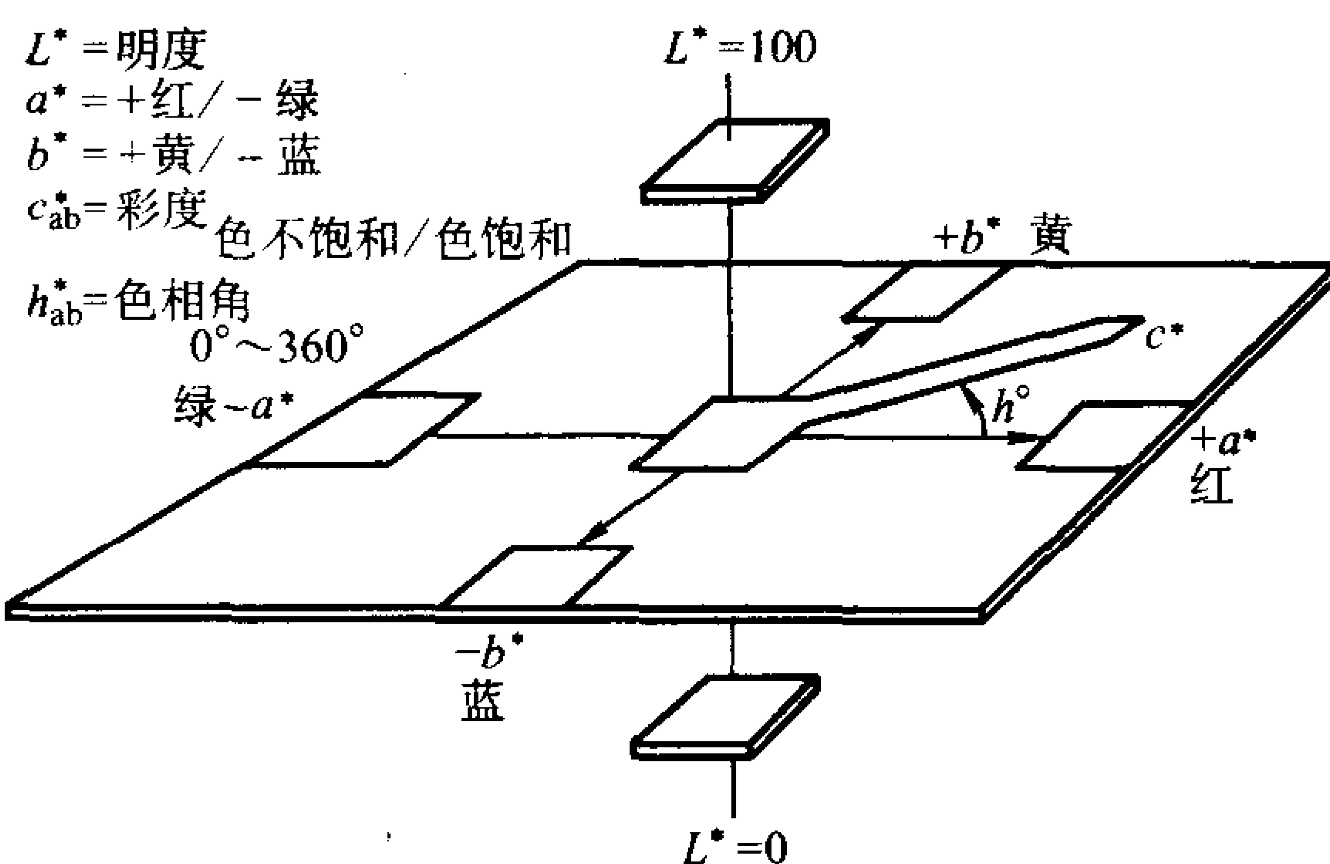


图2.10-8　CIE $L^* a^* b^*$ 系统

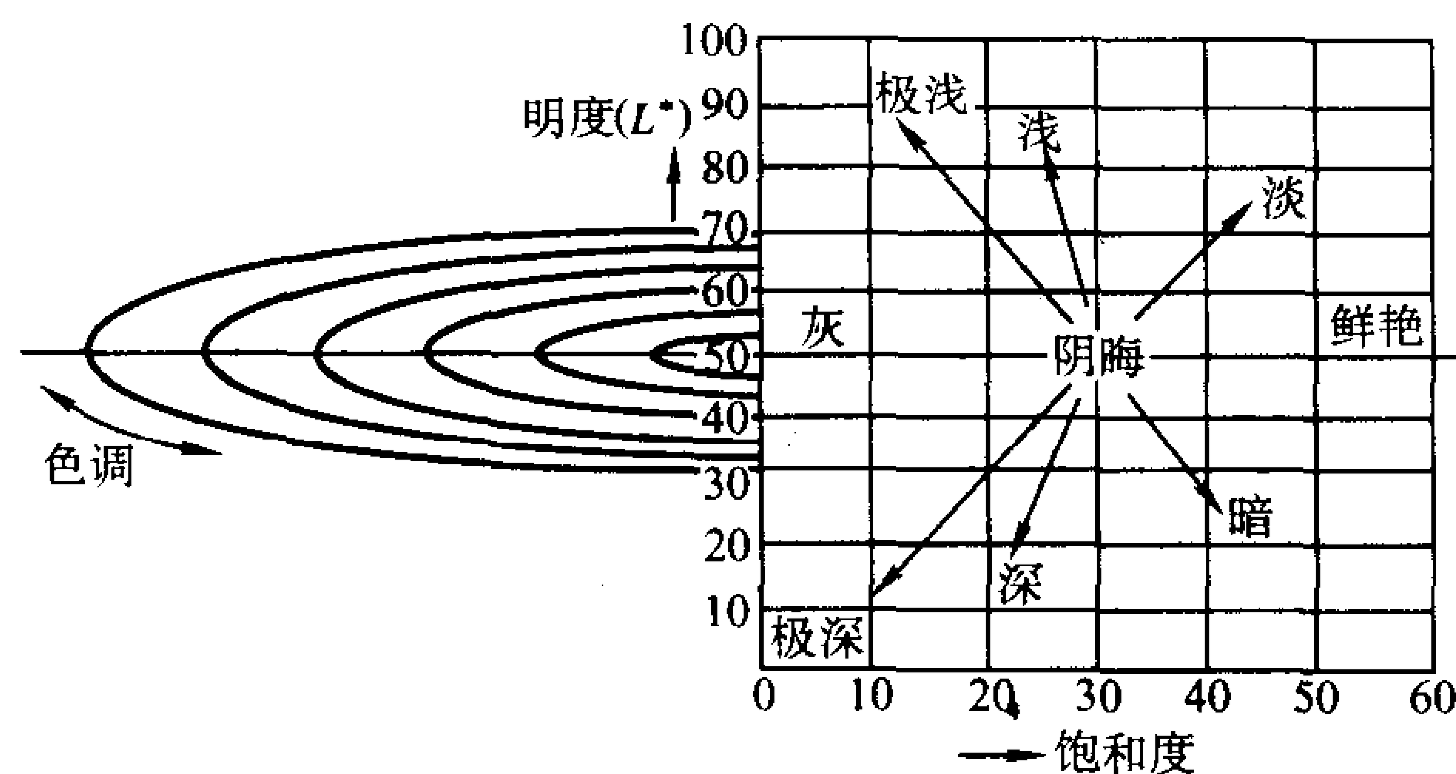


图2.10-9　饱和度和明度关系

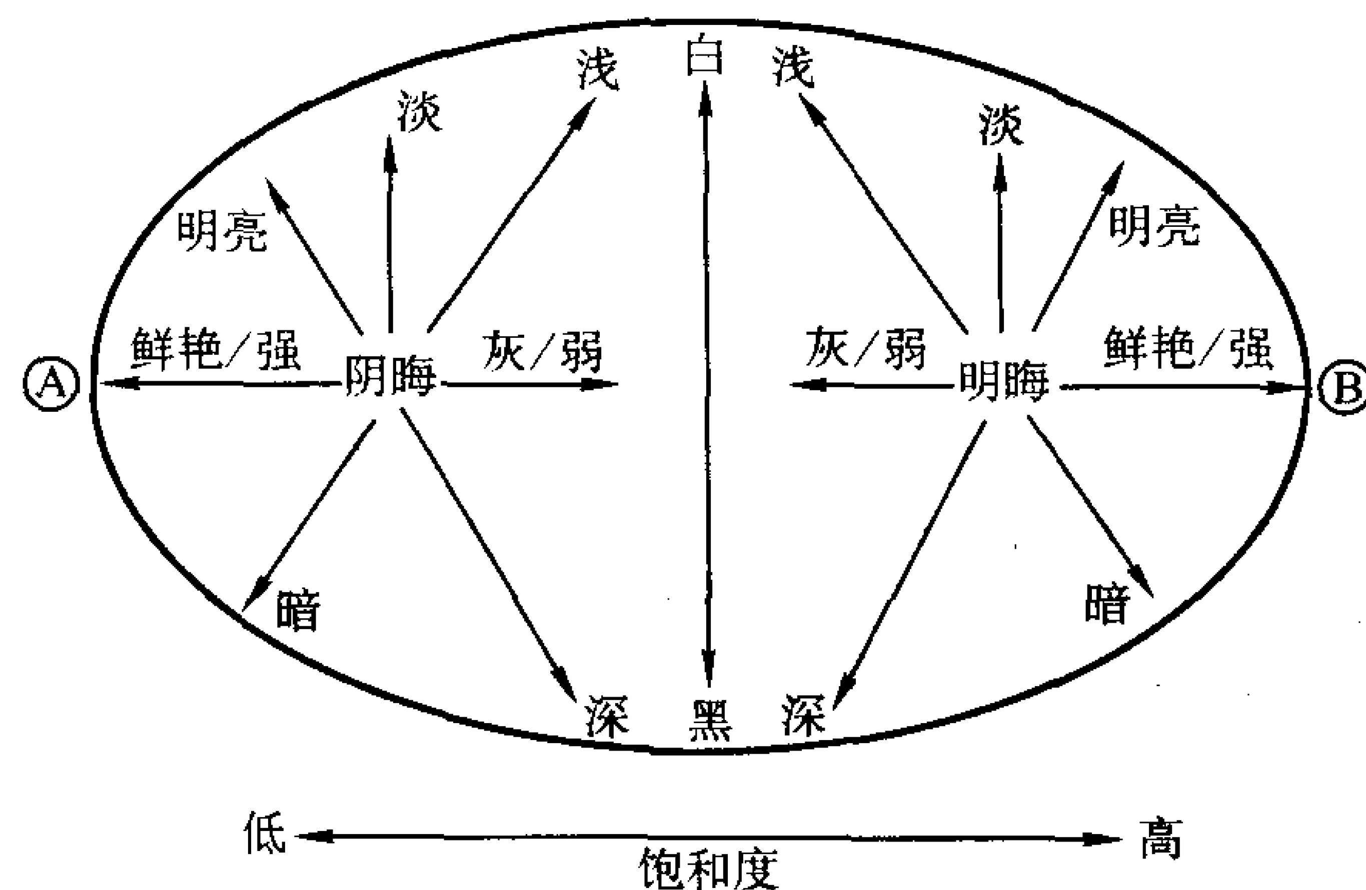


图2.10-10　有关颜色的形容词（明度和饱和度）

4.3　配色要点

为了更好地掌握拼色原理，必须注意颜料在拼色时除了原色的拼合外，还产生色光的拼合。每一种颜（染）料有几个吸收区，例如图2.10-11是孔雀绿在乙醇中的吸收光谱，它的两个吸收光谱在可见光红光区和紫外区；两个吸收峰的强度不同，会影响绿色的色光，其中红光区的吸收峰（产生蓝光绿的光感）比紫外区的吸收峰（产生黄光绿的光感）强得多，两者色光相拼仍为绿色光。但是蓝光大于黄光，故最后观察到的是带蓝光的暗绿色。此外，类似的颜料还有很多，如酞菁红带蓝光、溴靛蓝带红光、酞菁蓝带黄光、耐晒黄G带绿光、还原黄R带红光等。

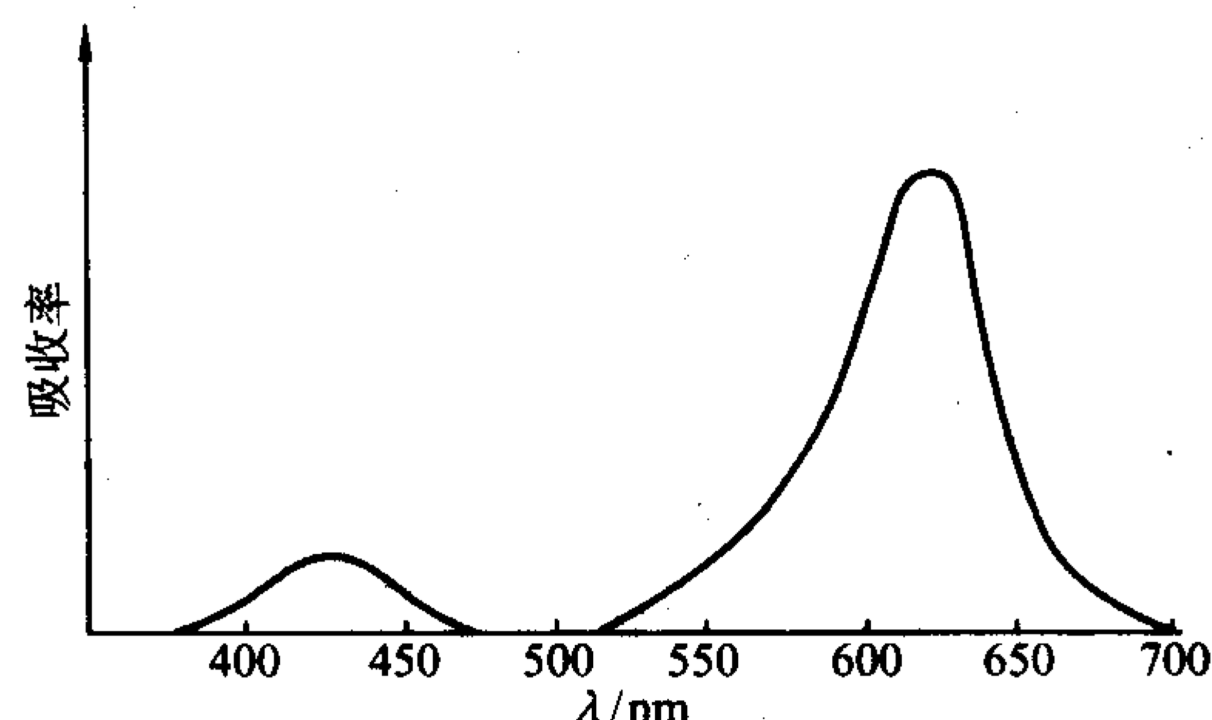


图 2.10-11 孔雀绿在乙醇中的吸收光谱

1）消光原理 利用消光原理可以改变某些制品的色光。例如，黄光蓝色加以微量紫色就变成红光蓝，这是因为紫色是由红、蓝光所组成，蓝光可以减去黄光（两者是互补），这样就增强了红光，变为红光蓝。红光蓝色加入少许绿，可以变成黄光的蓝色（红光和绿光相加混合成黄光）。同理，蓝光黄色加少许橙，可以得到红光黄色等。某些白、黑制品要求雪白或乌黑时，也要用消光原理来消除某些黄光。乳白色塑料制品常常用钛白粉加少量群青（约 1%）的办法消除黄光，使其更加雪白；黑色塑料制品中也有加入微量的酞菁蓝以消除黄光的方法，这些均是利用消光原理的实例。

2）色调 色调是用以区分各种颜色的基础。因颜料本身缺少纯色源，为了求得一种色调，往往要求用不同颜色来拼成更为纯正的色调。例如欲得正红色，一般采用现有的红色，如立索尔宝红、耐晒大红等。但是这些颜色分别带有蓝、紫的色光。要抵消其干涉色相，拼色时常常有意识地加入白色、黄色颜料。这样虽然提高了红色明（亮）度，但是，却降低了饱和度（纯度），所以添加量不宜过多。再如，为了得到纯紫色，可用红光蓝和蓝光红拼合，根据拼色三角形原理，得到紫色；若用颜色色光的颜色环法得到紫光，由此得到更为纯正的紫色。同理，为了得到纯绿色，可用黄光蓝和蓝光黄拼色。据此，塑料制品着色时，常常采取以一种颜料为主，再拼合少量其他色来使其色调纯正。

3）颜色深浅 塑料着色深、浅控制，通常错误地认为要使颜色变深就加黑色；颜色变浅就加白色。这样，呈现色调变灰，明（亮）度和饱和度也受到影响。也有人认为要求色泽变深沉，可以增加色料用量，但是其色量加到一定程度时，达到饱和点，再继续增加颜料仅起填充作用，不能加深颜色。这说明，提高色度靠增加颜料色料量是有限制的，含量过大不仅增加成本，且对塑料制品性能有影响。

4.4 配色程序

4.4.1 塑料配色前期准备工作

1）要进行塑料配色，首先应建立企业的着色剂资料库。建立一套卓有成效的配色系统，就会在激烈的市场竞争中占有塑料配色的制高点。

2）如何建立着色剂资料？有下列几条建议可供参考。①应掌握世界上著名的《染料索引》和其他颜料染料手册对着色剂在塑料中的应用有关的技术数据。②全面了解和掌握国外跨国公司的产品样本，仔细阅读其各类应用数据。③掌握国内外有关颜料、染料应用的科技书籍。具有了这些书籍上的理论知识，还必须进行大量的实践。需要特别注意的是，虽然有些颜料的结构是一样的，但其晶型和粒径分布不同，其各项牢度有很大的差异。着色剂资料应在实践中不断完善。

3）塑料配色应建立企业的色谱库 企业建立了配色系统后，必须建立自己的色谱库。建立色谱库的第一步是将确认的配色系统的每一个着色剂品种按本色、1/3 标准深度制成色板。第二步是将这些品种互相之间进行拼色并制成样板。

4.4.2 塑料生产配色具体步骤

塑料配色专业人员面对客户提供的样品应采用如下步骤进行配色。

（1）根据客户提供样品，配制小样

1）全面了解样品要求 配色的第一步必须对客户样品做一个全面的了解：透明、不透明还是半透明以确认选用着色剂的种类；是否有荧光颜料或金属颜料。

2）拟定试验配方，进行试验室配色试验 配色专业人员对客户样品有了一个全面了解和经过周密思考后，对照企业自行建立的色谱库进行寻找，从客户的各项要求来寻找相近色泽的，再根据配方进行调色试验。

（2）生产中严格控制色彩变化，生产与小样相符的合格产品

当客户对实验室提供的小样确认后，正式下订货单后，必须从下列几个方面在生产中控制色彩的变化。

1）必须严格控制生产用着色剂。

2）严格控制挤出机机头温度，防止颜料受高温的影响而变色。

3）一些难分散的颜料在塑料加工过程中会受剪切应力变化而变化，引起色泽的偏差。

4）珠光或金属颜料受剪切力而影响珠光效果或金属效果。

在欧洲国家用于接触食品的某些元素的限值都有明文规定，见表 2.10-18。

表 2.10-18 欧洲国家用于接触食品的某些元素的限值 10^{-6}

锑	500	砷	100
铬	1 000	镉	100
钡	100	铅	100
汞	50	硒	100

一般来说，由于无机颜料含有铅、镉等化合物，因此不能用其着色于塑料制品和食品接触的容器。多氯联苯类（PCB）主要由于它们在环境中残留持久，对人类危害很大，在下列两类有机颜料合成过程中可能形成微量的 PCB。

1）多氯联苯胺作为偶氮组分的偶氮颜料在某些副反应中可能形成微量 PCB，如联苯胺系统的黄和橙。

2）使用二氯苯、三氯苯作为溶剂时形成 PCB，如用三氯苯作溶剂生产的酞菁蓝和酞菁绿。

在欧盟化学品中如含有 50 mg/kg 或大于 50 mg/kg 的 PCB 不准出售。各国对塑料制品食品卫生法规不同，因此，配制出口这些国家的塑料制品要特别注意需符合该国的要求。

（3）塑料加工成形条件

塑料加工成形方法不同，成形温度也有很大不同（表 2.10-19）。例如，低密度聚乙烯采用涂膜挤出，工艺温度为 240℃；电线挤出工艺温度为 200℃，薄膜挤出温度 220℃。因此，用于聚乙烯着色应注意其加工方法不同选用颜料也不

同。见表2.10-19。

(4) 塑料制品的迁移性

有机颜料用于塑料中会发生发花、渗色、沾色、迁移等现象，这是由于某些有机颜料在另一些颜料中有一些溶解现象引起的。其主要发生在一些玻璃化温度低的塑料，如聚乙烯和聚氯乙烯上。对聚烯烃而言，某些颜料的迁移性随着颜料用量的增加而变得严重。

(5) 塑料制品的挠曲变形

有些有机颜料会引起低压聚乙烯大型注塑件的收缩和扭变，以至造成开裂和变形。对于精度较高的塑料制品，着色剂的影响会造成较为严重的后果，对此应引起足够的重视。在有机颜料中，酞菁蓝和酞菁绿由于具有高稳定性而获得很高的评价。但是此类颜料用于大型注塑制品会发生问题。因为颜料可加速树脂的结晶过程，对 HDPE 尤为明显，结果使注塑制品在横向和纵向产生应力，这就导致了制品变形和尺寸稳定性的降低。上述现象不仅存在于酞菁类颜料，苝系类或双偶氮颜料也存在类似的情况。无机颜料绝不会使聚烯烃制品发生变形。

4.5 配色实例

见表2.10-20～2.10-25。

表 2.10-19 常用塑料在配制与成形时的条件

塑料	成形情况	备注
聚乙烯（高密度）	中性，中等温度	
聚丙烯	中性，高温	
聚苯乙烯	中性，高温，具有残余氧化力	
聚酰胺	高温，有强氧化性	大多数有机颜料会褪色
聚甲基丙烯酸甲酯	中性，中等温度，聚合时有强氧化性	
聚甲醛	中性，中等温度	酸性颜料促使聚甲醛分解
ABS	中性，中等温度，具有残余氧化力	醌类颜料可变成对苯二甲酚而褪色
聚碳酸酯	高温，遇水分和碱分解	颜料中的金属促使分解
纤维塑料	中性到微碱性，中等温度	
PBT	高温	

注：1. 中等温度 150～200℃。
2. 高温 > 200℃。

表 2.10-20 聚氯乙烯软制品颜色配方 %

色调 \ 颜料名称（色量）	钛白	塑料紫红	立索尔宝红	立索尔大红	铅铬黄	中铬黄	塑料棕	酞菁蓝	耐晒艳红	柠檬黄	钼铬红	氧化铁红	炭黑	酞菁绿	群青
大红	0.07	0.5													
大红	0.15	0.52		0.7											
大红	0.05		0.5	0.5		0.2									
大红			0.3	0.4	0.22										
紫红		0.7	0.3			0.5	5								
枣红			0.5	0.3		0.13	0.13						0.025		
玫瑰红	0.5	0.75													
粉红	1.0		0.5												
浅粉红	1.2		0.05												
乳白	2														
奶黄	1.2									0.2					
橘黄	2.5				0.85						0.15				
土黄	2				0.3					0.7	0.19		0.15		
浅棕	1.0	0.02			0.75	0.4							0.005		
中驼	0.5	0.1			0.9							1.0	0.04		
肉色	1.0				0.075						0.05	0.05	0.008		
草绿色	0.3				0.8								0.05	0.1	
苍绿					0.93								0.16	0.24	
叶绿	3.0							0.003		1.0				0.5	
天蓝	0.51							0.11						0.00	
中蓝	1.0							0.3						7	
深蓝	0.015							0.7					0.1		
墨绿					3			0.4					0.5		
军绿	0.45				1.5	0.5							0.05	0.5	

续表 2.10-20

颜料名称 色量 色调	钛白	塑料紫红	立索尔宝红	立索尔大红	铅铬黄	中铬黄	塑料棕	酞菁蓝	耐晒艳红	柠檬黄	钼铬红	氧化铁红	炭黑	酞菁绿	群青
咖啡	1.95				0.71							0.5	0.015	0.15	
豆沙	3.1						0.16						0.02		
蓝灰色	4.6												0.08		
深褐色		0.05					1.5						0.15		
米灰色	1.4					0.5	0.1						0.018		
国防绿						2							0.25		
铁灰色	1.4												0.03		
古泥色	3.1				0.24							0.01	0.017		
紫檀色			0.5				1.5	0.27				3	0.035		
浅蓝色	2				0.01			0.02					0.01		
蛋青色	2.48							0.01					0.000 7		0.04
黑色								0.035					0.72		

表 2.10-21　聚苯乙烯制品颜色配方　%

颜料名称 色量 色调	钛白	烛红	甲苯胺红	硫靛红	耐晒黄G	荧光黄5G	瑞士汽车黄	立索尔宝红	荧光黄S101	醇溶解性	群青	酞菁蓝	酞菁绿	炭黑
大红	18	1.2	2.0											
大红	24	5.4		1.6	9.6									
粉红	22			0.2	0.1									
粉红	70			0.19	0.52									
玉色粉红	70			0.19	1									
淡粉红	24			0.38	0.05									
明红		5												
桃红	22			1.7	0.05									
荧光红				1.6	0.4									
明妃				0.16										
橘红	22			9.6		0.4	7							
玫瑰红	22				1.6			4						
明黄									3					
橘黄	24			1		0.4	0.6							
鹅黄	30									20				
中鹅黄	24									10				
浅鹅黄	48									6	12			
明蓝											10			
中蓝	24											5		
中湖蓝	26				0.2						26.0	1.14		
天蓝	34										5	0.1		
深天蓝	34										50			
士林蓝	20										10	10		
湖绿	36			0.6								0.56		
明绿				0.05									10	

续表 2.10-21

色量 颜料名称 色调	钛白	烛红	甲苯胺红	硫靛红	耐晒黄G	荧光黄5G	瑞士汽车黄	立索尔宝红	荧光黄S101	醇溶解性	群青	酞菁蓝	酞菁绿	炭黑
淡绿	24						0.05						0.6	
翠绿	20			6.6									6.4	
苹果绿	50				3.8								0.2	
荧光绿				1.2									0.2	
不透明荧光	24						1.44						0.34	
湖绿														
磁白	50													
奶白	60			0.06	8.8									
米灰色	2.4	0.2												1.1
淡米色	22	0.08		0.1			2.4							2.4
灰色	30	1.1					0.2				0.87			

表 2.10-22　聚烯烃类制品颜色配方　　g·(10 kg)$^{-1}$

色量 颜料名称 色调	钛白	永固黄	柠檬黄	荧光黄	酞菁红	酞菁绿	酞菁蓝	群青	炭黑
瓷白	37.5								
奶白	42.0		5.0		0.06				
印白	22.5						0.06		
鹅黄	11.0		9.5						
荧光鹅黄	11.0		12.5	2.4					
明黄				1.5		0.05			
明绿				1.2		0.60			
荧光果绿	12.5			2.5		05.0			
湖绿	6.3					1.25			
大绿	6.2	2.4				3.40			
天蓝	25.0						0.025	12.0	
天蓝	1.5					0.5			1.5
中蓝	12.5						3.6	2.4	
粉红	12.5				0.4				
明红		1.0			7.0				
大红	6.2	0.5			8.0				
中灰	37.5		3.0		0.12				0.56
咖啡	3.6		18.5		1.8				1.85

表 2.10-23　聚碳酸酯制品颜色配方　　g·(10 kg)$^{-1}$

色量 颜料名称 色调	钛白	铬黄	荧光黄S101	镉黄	油溶红	酞菁蓝	溴淀蓝	蓝S150	酞菁绿BS	油溶黑	炭黑	耐晒红
象牙色	40	3										
磁白	30											
透明黄			0.5									
透明红					10							
红色	16											30

续表 2.10-23

颜料名称 色量 色调	钛白	铬黄	荧光黄 S101	镉黄	油溶红	酞菁蓝	溴淀蓝	蓝 S150	酞菁绿 BS	油溶黑	炭黑	耐晒红
天蓝	25					7.5						
深蓝色	17					1.5			0.5		1.5	
墨青色	30		1.5					1.5	5			1
苹果绿	15			13.7				0.063	9.6	30	0.053	0.63
军绿		40				0.375			0.375		0.375	
浅灰色	20					0.125				0.50		0.50
黑色							25				15	

表 2.10-24　尼龙 6、尼龙 610、尼龙 1010 制品颜色配方　　g·（10 kg）$^{-1}$

颜料名称 色量 色调	钛白	铬黄	镉黄	永固黄	镉红	酞菁蓝	溴淀蓝	酞菁绿	油溶黑	炭黑
军绿		50				4		4		0.5
浅蓝	15					1.25		0.5		
蓝色	15					1.25		0.5		0.7
深色	7					1.50		0.5		1.5
黑色									15	14
深灰色	14		0.25	0.47	2.8	0.25	0.26	0.476	0.018 5	

表 2.10-25　ABS 制品颜色配方　　g·（10 kg）$^{-1}$

颜料名称 色量 色调	钛白 A101	柠檬铬黄 501	耐溶性耐晒黄 CGG	耐晒黄 G	永固黄 GG	硫靛红 C	钼铬红	酞菁红	耐晒大红	立索尔宝红 BK	酞菁绿	酞菁蓝	炭黑
奶白	48	5						0.2					
淡黄	48	5						0.2			0.3		
蛋黄		20	20				1						0.1
深鹅黄	16		80										
橘红	5				4.6	5							
黄头糊蓝	24.8												2.5
草绿		45		10						0.2	0.7		1
米色	18.6			2.6					1				
深灰	34	1.2					0.24					0.05	0.4
黑色（红色）									4				50

4.6　塑料色料性能

4.6.1　三大色料基本性能比较

见表 2.10-26。

表 2.10-26　三大色料的比较

项目	染料	有机颜料	无机颜料
来源	天然或合成	合成	天然或合成
相对密度		1.2~2.0	3.5~5.0
在有机溶剂及聚合物内的溶解情况	溶	难溶或不溶	不溶
在透明塑料中	能呈透明体	一般不呈透明体，低浓度时，少数能呈半透明体	不能呈透明体
着色力	大	中等	小

续表 2.10-26

项目	染料	有机颜料	无机颜料
颜色亮度	大	中等	小
光稳定性	差	中等	强
热稳定性	170~200℃分解	200~260℃分解	大多在 500℃分解
化学稳定性	低	中等	高
吸油量		大	小
迁移现象	大	中等	小

从性能上比较，虽然有机颜料在耐热性、耐晒性和遮盖力方面不如无机颜料，但具有相对密度小、吸油量大、色泽鲜艳和色谱齐全的优点。

4.6.2 有机颜（染）料的命名

有机颜（染）料可根据它的化学结构或按系统命名法来命名，此名称叫做学名。通常由三部分组成，即冠首、色称和字尾。

1）冠首 冠首说明颜（染）料所属类别。如酞菁蓝 G，酞菁是冠首，代表该着色剂是酞菁类。

2）色称 色称表示颜料的色泽。过去国外对色泽的命名没有统一的方法，大多数的色泽名称都是借用自然界某些动植物的天然色彩而命名的。1931 年以后，国际照明委员会建立了 CIE 测色系统，色泽的区分可通过色调、明度和饱和度三者予以确定。我国商品颜（染）料色泽名称，由于历史及地区习惯很不统一，经过几年的讨论研究，逐步走向统一化、标准化。色称统一规定为 30 个：白、嫩黄、黄、深黄、金黄、橙、大红、红、桃红、玫瑰红、品红、红紫、枣红、紫、翠蓝、湖蓝、蓝、深蓝、艳绿、绿、深绿、黄棕、红棕、棕、深棕、橄榄、橄榄绿、草绿、灰、黑。如酞菁蓝 G 中的“蓝”是色称。

3）字尾 字尾通常以一定的符号和数字来表示，以此说明色光、形态、牢度、特殊性能和用途等。但也有不少符号是国内外厂家任意附加的，旁人很难理解其确切含义。现将常见符号列出，见表 2.10-27。

表 2.10-27 着色剂字尾部分及其意义

字母	外文	意义
B	Blue	蓝光、青光
EX	Extra	表示高浓度
F	Fast Fine	鲜艳或细度（Fine）
G	Green	绿光或黄光
J	Janae（德、法）	荧光（法）、带黄光（德）
K	Kong（德）	高浓度
L	Light	耐光（有时表示颜料的可溶性）
M	Mixture	混合物
O	Orange	带橙光
R	Red	带红光
S	Silk	适用于染丝制品
	Uolube	水溶性优良或溶解性良好
U		混纺用
V	Violet	带紫光
W	Wool	适用于染毛制品
Y	Yellow	带黄光
Cone	Cone	高浓度

字母之前的阿拉伯数字或重复使用字母，可说明颜色深的程度，如 2B 较 B 更蓝，5R 较 R 更红，而 Fast Yellow 5G，染出的黄色明显地带绿光。由于各国染料厂的标准不同，即使两厂所用同一类别、同一颜色，甚至同一化学结构的染料，其色光符号也往往很难相互比较，如一个厂的 4R 不一定比另一个厂的 2R 更红。

4.6.3 塑料用色料的性能

见表 2.10-28。

表 2.10-28 塑料用色料的性能

色号		名称	类别	耐酸性	耐碱性	耐氧化性	耐还原性	耐溶剂性	耐热性	耐光性	着色力	价格	耐水性	备注
白	1	钛白粉	TiO_2（无机颜料）	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	有钛锐矿，金红矿两种，铅白有毒
	2	锌白	ZnO（无机颜料）	×	○	△	△	○	○	○	○	△	○	
	3	立德粉	$ZnO + BaSO_4$（无机颜料）	△	△	○	△	○	○	○	△	○	○	
	4	铅粉	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_3$（无机颜料）	△	△	○	△		○	○	△			
黑	1	炭黑	C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	黄胺黑
	2	阿尼林黑	苯胺缩合颜料	△	△	○	×	○	△	○	△	○	○	
	3	醇溶黑	燃料	○	○	○	○	×	△	△	△	○	○	
黄	1	铅铬黄	$PbCrO_4$	○	×	△	×	○	△	△	○	○	○	铅镉有毒，按色深浅分中铬黄、柠檬黄、黄色氧化铁
	2	镉黄	$CdS \cdot nZnS$	×	○	○	○	○	○	○	×	△	○	
	3	铁黄	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	
	4	酞黄	TiO_2	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	
	5	汉沙黄	偶氮颜料	○	○	△	△	△	△	○	○	○	○	
	6	联苯胺黄	偶氮颜料	○	○	△	△	△	△	△	○	○	○	
	7	多偶氮颜料	多偶氮颜料	○	○	○	○	○	△	△	△	×	○	
	8	异吲哚黄	多环颜料	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	
	9	油溶黄	偶氮颜料	○	○	○	○	×	△	×	○	△	△	
	10	喹啉黄	多环颜料	○	○	○	○	×	○	×	○	△	○	
橙	1	铬银朱	铬化合物	○	×	○	×	○	△	△	○	○	○	
	2	联苯胺橙	偶氮颜料	○	○	△	△	△	△	△	○	△	○	
	3	喹啉金黄	多环颜料	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○	
	4	油溶橙	偶氮颜料	○	×	○	○	×	△	×	○	○	○	
红	1	镉红	$CdSn$、ZnS	×	○	○	○	○	○	○	○	×	○	即金属钠红
	2	镉银朱	$CdS + Hg$	×	○	○	○	○	○	○	△	△	○	
	3	氧化铁红	Fe_2O_3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	4	永固红 EsB	多环颜料	△	○	○	○	○	△	○	○	×	○	
	5	永固洋红	偶氮颜料	○	○	○	○	△	△	○	○	△	○	
	6	吡唑啉酮红	偶氮颜料	○	△	○	○	△	△	△	○	△	○	
	7	亮洋红 Bb	偶氮颜料	○	△	○	○	○	△	△	○	○	○	
	8	永固红 FsR	偶氮颜料	○	△	○	○	○	△	△	○	△	○	
	9	色淀红 C	偶氮颜料	△	△	△	×	○		△	○	○	○	
	10	硫靛红	多环颜料	○	○	○	×	△	○	×	○	×	○	
	11	多偶氮红	多偶氮颜料	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	
	12	阴丹士林猩红	多环颜料	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○	
	13	油溶红	偶氮颜料	○	○	○	○	×	△	△	○	△	○	
	14	蒽醌红	多环颜料	×	○	○	○	×	○	△	△	×	○	

续表 2.10-28

色号		名称	类别	耐酸性	耐碱性	耐氧化性	耐还原性	耐溶剂性	耐热性	耐光性	着色力	价格	耐水性	备　注
紫	1	锰紫	Mn 盐	○	×	×	×	○	○	○	△	△	△	
	2	钴紫	Co^{2+} 盐	×	×	×	×	○	○	○	△	△	○	
	3	二噁烷紫	多环颜料	×	○	○	○	△	△	○	○	×	○	
	4	蒽醌紫	多环颜料	○	○	○	×	×	○	○	○	×	○	
蓝	1	群青	Al 盐	×	○	○	△	○	○	○	○	○	○	
	2	普蓝	Fe 盐	×	×	○	×	○	○	○	○	○	×	
	3	钴蓝	Co 盐	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	
	4	酞菁蓝	多环颜料	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
	5	阴丹士林蓝	多环颜料	○	○	○	△	△	△	○	×	×	○	
	6	蒽醌蓝	多环颜料	△	○	×	△	×	△	○	○	×	×	
绿	1	铬绿	Cr_2O_3 粉	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	
	2	酞菁绿	多环颜料	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	
	3	蒽醌绿	多环颜料	△	△	○	×	×	○	○	○	×	○	
金属光泽	1	铝粉	Al 粉	×	×	△	×	○	○	○	○	○	○	
	2	金粉	Cu 粉	×	×	△	×	○	△	○	△	△	○	
	3	锌粉	Zn 粉											
特殊颜料	1	珠光颜料	Pb $(CO_3)_2$ 类	×	○	△	×	○	△	△	△	△	○	
	2	珠光颜料	TiO_2 类	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	
	3	珠光颜料	盐基性燃料处理	△	△	△	△	△	△	×	△	△	○	
荧光增白燃料			油溶燃料	○	○	○	○	×	○	×	○	△	○	

注：表示基准如下。

耐酸性（无机盐）、耐碱性（强碱）、耐氧化性（双氧水）、耐还原性（雕白粉）：变色：×；稍变：△；不变：○

耐水性（沸水）、耐溶剂性（苯）：溶解：×；稍溶：△；不溶：○

耐光性：三级以下：×；六级以下：△；六级以上：○

着色力：缺乏者：×；中等者：△；丰富者：○

耐热性（150℃经 30 min）：变色：×；稍变：△；不变：○

价格：廉价者：×；中等者：△；昂贵者：○

4.6.4　色料的树脂适应性

不同色料与树脂有不同的适应性，表 2.10-29 为常见的搭配。国产着色剂品种及生产厂商见表 2.10-30。有代表性的颜（染）料和热固性塑料颜（染）料特性分别见表 2.10-31 和表 2.10-32。

表 2.10-29　塑料用色料的种类、性能及用途举例

分类		色素举例	性能			用途								俗名
			耐热性	耐溶剂性	耐酸性	软 PVC	硬 PVC	PS	PE	PMMA	PA	聚酯	脲醛蜜胺	
无机颜料	氧化物	氧化铁	6	6	6	○	○	○	○	○	○	○	○	钛白铁红
		氧化铁	5	6	2	△	△	○	○	○	○	○	○	
	硫化物	镉黄	5	6	2	○	○	○	○	○	○	○	○	
		镉红	6	6	2	○	○	○	○	○	○	○	○	
	硅酸盐	群青	5	6	1	○	○	○	○	○	○	○	○	
	铬酸盐	铬黄	4	6	2	○	○		△	○	○	○	△	中铬黄
		铬朱红	3	6	2	○	○		△	○		○	△	
	亚铁氰化物	普蓝	3	6	4	△				△		○		

续表 2.10-29

分类		色素举例	性能			用途								俗名
			耐热性	耐溶剂性	耐酸性	软PVC	硬PVC	PS	PE	PMMA	PA	聚酯	脲醛蜜胺	
有机颜料	偶氮色淀	色淀红 C	4	4	4	○	○		○	○		○	○	华蓝 钢蓝
		洋红 6B	3	5	4	○	○		○	○		○	○	
		波中多 10B	3	5	4	○	○		○	○		○	○	
	偶氮类	联苯胺黄	3	2	6		△	○					○	
	碱性染料	若丹明色淀	1	2	2		△						○	
	铜酞菁	酞菁蓝	4	3	6	○	○	○	○	○	○	○	○	
		酞菁绿	5	5	6	○	○	○	○	○	○	○	○	
染料	浸染	硫靛红	2	1	5			○		○	△			
	分散	桃红	2	1	5			○		○	△			
	油溶	油红	3	1	5		△	○		○				

注：性能 1. 不可；2. 可；3. 普通；4. 良；5. 优；6. 最优。用途 ○能使用；△根据情况可能使用。

表 2.10-30 用于各种塑料的国产着色剂品种

着色剂 \ 塑料品种	PE	PP	PS	硬 PVC	软 PVC	ABS	PA	备注（生产厂家）
大分子黄 2GL	·	·	·	·	·			上海染化十二厂
大分子黄 4GL	·	·	·	·	·			上海染化十二厂
大分子黄 GRL	·	·	·		·			上海染化十二厂
荧光黄 YJP-1	·	·	·					昆山有机化工厂
荧光黄 YJP-2			·					昆山有机化工厂
荧光黄 YG-51			·					黄岩县化工厂
荧光橙 ROR-4			·					黄岩县化工厂
镉黄	·	·		·		·	·	湖南湘潭
永固黄 HS2G	·	·	·	·	·			上海染化一厂，天津染化六厂
耐晒醇溶黄 GCCN			·					上海染化十二厂
耐晒艳黄 S3G			·					天津染化六厂，上海染化一厂，天津油墨厂
耐晒黄 G			·					天津染化六厂，上海染化一厂
油溶黄 3G			·					上海染化一厂
分散黄 GG			·					上海染化十一厂
分散黄 RGFL			·					上海染化五厂
大分子橙 GL	·	·	·	·	·			上海染化十二厂
永固橙 HSL	·	·	·	·	·			天津染化六厂，上海染化一厂
分散橙 B			·					贵州染料厂
分散橙 GFL			·					上海染化五厂
大分子棕 5R	·	·			·			上海染化十二厂
还原黄棕 H2RL			·					上海染化五厂
耐晒大红 BBN	·	·	·			·	·	上海染化一厂
耐晒艳红 BBC	·	·	·		·			上海染化一厂

续表 2.10-30

着色剂 \ 塑料品种	PE	PP	PS	硬 PVC	软 PVC	ABS	PA	备注（生产厂家）
耐晒深红 BBM	·	·		·	·			上海染化十二厂
大分子大红 R	·	·		·	·			天津染化六厂，上海染化十二厂
大分子大红 GN	·	·		·	·			天津染化六厂，上海染化十二厂
大分子红 BR	·	·		·	·			天津染化六厂，上海染化十二厂
镉红	·	·		·	·	·	·	湖南湘潭
酞菁红	·	·		·	·	·	·	上海染化十二厂
还原桃红 R			·					北京染化十厂
分散红 F32			·					上海染化十一厂
分散红 F34～38			·					上海染化十一厂
分散红 3B			·				·	上海染化十一厂
分散红玉 H2GFL			·					上海染化五厂
分散大红 9BNFL			·					苏州染化厂
油溶红			·					上海染化一厂
塑料红 GF			·					上海染料研究所
立索尔宝红 BK			·					天津染化六厂，上海染化一厂
立索尔宝红 A6B				·				上海染化一厂
分散紫 HFRL			·					上海染化十一厂
永固紫 RL	·	·	·	·	·			天津染化六厂，上海染化一厂
还原紫 RR			·					
塑料蓝 4GN	·	·	·	·				上海染化十二厂
酞菁绿 B	·	·	·	·	·	·	·	北京染料厂，天津油漆厂，上海染化一厂
塑料蓝 RB			·					上海燃料研究所
分散翠蓝 482			·					沈阳化工研究院
酞菁绿 G	·	·		·	·	·	·	上海染化一厂，北京染化厂
分散蓝 B			·					上海染化十一厂
分散蓝 CN			·					沈阳化工研究院
分散藏青 2GL			·					大连染料厂
还原蓝 RSN			·					上海染化厂
还原艳绿 FHB			·					吉林染化厂
钛白粉 B102	·	·	·	·	·	·	·	上海钛白粉厂
钛白粉 R201	·	·	·	·	·	·	·	上海钛白粉厂
色素炭黑	·	·	·	·	·	·	·	上海焦化厂
中色素炭黑	·	·	·	·	·	·	·	上海焦化厂
油溶黑			·					青岛染料厂

表 2.10-31　有代表性的颜（染）料

色相	名称	颜料索引分类号	颜料索引结构号	树脂适应性										各项性能											
				ABS	PMMA	PA	PC	LDPE	HDPE	PP	PS高抗冲	PVC软	PVC硬	亮度	遮盖力	着色力	透明性	耐酸性	耐碱性	耐热性	耐光性(浅色)	耐迁移性	耐候性	毒性	价格
白	氧化钛	颜料白 6	77891	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	E	E	E	OF	E	E	E	E	N	E	C	L
红	硒化镉 氧化铁 铬黄（橙）	颜料红 108 颜料红 101 颜料红 102 颜料黄 34 颜料橙 21	77196 77419 770603 74601	2 1	2 1 0	2 1 0	2 0 1	2 2 1	2 2 1	2 1 1	2 2 1	2 2 2	2 2 2	F F F	E E E	P P P	OP OP OP	F F F	E E F	E E P	E E F	N N N	F E E	C T	H L L
黄橙	铬黄（耐热） 钼铬红 钼铬红（耐热） 硫化镉 钛黄	— 颜料红 104 — 颜料黄 37 颜料黄 53 颜料棕 24	— 77605 — 77199 77788 77310	2 1 2 2 2 2	2 0 2 2 1 2	1 0 1 2 2 1	1 0 0 2 1 1	2 1 2 2 2 2	2 1 2 2 2 2	2 1 2 2 2 1	2 1 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2	F F F E F F	E F E F E E	PF P P P P OP	OP OP T1 OP OP	F F F F E E	F P F E E E	F F F E E E	F F F E E E	N N N N N N	F F F F E E	T T T T T T	M L L M M M
其他	钴黄 群青 氧化铬绿	— 颜料蓝 29 颜料蓝 17	— 77007 77288	2 2	2 2 1	2 2 1	1 2 1	2 2 2	2 2 2	2 2 1	2 2 1	2 1 2	2 1 2	F F P	F P E	P P P	OP T1 OP	E P P	E F E	E E E	E E E	N N N	F F E	A C A	H L L
黄	偶氮黄（油溶性）	溶剂黄 56，16，14 溶剂橙 1	12700 等 11920	2	1	0	0	0	0	0	2	0	2	E	P	E	L	P	F		P	M	P	A	L
红	偶氮红（油溶性）	溶剂红 27 23 等	12150 等	2	1	0	0	0	0	0	2	0	2	E	P	E	T	P	F		P	M	P	A	L
黄和其他	蒽醌（黄，橙，红，紫红，绿）	分散黄 64 溶剂红 135 等	—	2	2	1	2	0	0	0	2	0	2	E	P	E	T	E	E	E	E	M	E	A	H
	还原红	还原红 1	733360	2	0	0	1	0	0	0	1	0	0	E	P	E	T			E		N	E	C	L

注：T—不适合美国标准；C—适合美国食品药物管理局标准。

表 2.10-32　热固性塑料颜（染）料

色相	颜（染）料名称	树脂适应性				
		环氧	酚醛	不饱和聚酯	聚氨酯	硅树脂
红色	无机颜料					
	镉汞红	2	2	2	2	2
	硒化镉	2	2	2	2	2
	群青红	2	2	2	2	2
	有机颜料	1				
	永固红 2B	1	0	1	1	1
	芘红	1		2	2	
	喹吖啶酮红	1	1	1	1	1
	燃料	1				
	双偶氮红		1			

续表 2.10-32

色相	颜（染）料名称	树脂适应性				
		环氧	酚醛	不饱和聚酯	聚氨酯	硅树脂
橙色	无机颜料					
	钼（铬）橙	2	2	2	2	
	硒化镉	2	2	2	2	
	镉汞橘黄				1	
	铬黄				1	
	有机颜料					
	双偶氮橙				2	
	双偶氮缩合橙	2				
	异吲哚啉酮				2	
	吡唑啉酮橙		2	2		

续表 2.10-32

色相	颜（染）料名称	树脂适应性				
		环氧	酚醛	不饱和聚酯	聚氨酯	硅树脂
黄色	无机颜料					
	铬黄	2	2	2	2	
	镉黄	2		2	2	
	氧化铁黄				1	
	钛黄	2			1	
	有机颜料					
	双偶氮	2			2	
紫色	无机颜料					
	锰紫	2	1	2	2	1
	群紫	2	2	2	2	2
	有机颜料					
	喹吖啶酮紫	1	1	1	1	1
	二噁嗪紫	1	1	2	2	1

注：2—为好用；1—为勉强可用。

4.7 颜色测量技术及计算机配色

国际照明委员会（简称 CIE）经过几代科学家的研究，进行了大量的科学实验，总结推荐 CIE 1931 标准色度系统及 CIE1964 补充标准色度系统，使颜色做到量值化，也就是用数字来表示颜色。为了紧靠国际标准，我国也制定并公布实施了国家标准 GB 3977—83 颜色的表示方法。在此标准中明确规定颜色用数字表示：XYZ 色度系统，采用色品坐标：X、Y 和刺激值 Z 表示。$X10Y10Z10$ 色度系统，采用色品坐标：$X10$、$Y10$ 和刺激值 $Z10$ 表示。由于颜色是受照明光源及观测角度的影响，所以又公布实施了国家标准GB 3979—83 标准照明体及照明观测条件。由于各种计算公式的不同，最后导致两物体之间的色差也不同，所以又公布了国家标准 GB 79221—87 均匀色空间和色差公式及国家标准 GB 3979—83 物体色的测量方法；CIE 的一些实验数据及一些国家标准的实施，为仪器生产制造测色仪器提供了可靠的理论根据，也为各行业制定颜色测量标准提供了许多准则。现国内许多行业，例如纺织、染料、建材、印刷、塑料等行业都相应逐步地制定了关于颜色测量的标准，使颜色测量仪器也得到了广泛的应用。

1）计算机配色的原理　计算机配色仪接受的颜色信息是通过分光光度计测量试样得到的。其中一组重要颜色数据就是样品在可见光范围内的反射率。如果所测样品与另一标准样品的反射曲线相同，那么就说这两个样品的颜色完全相同，配色达到了理想的效果；若两者在某几个特定光源下，颜色的三刺激值相近，即所谓的条件配色，在这种情况下可能会发生同色异谱现象，这也是仪器配色所允许的。配制样品的颜色，就是确定样品中各着色剂的适当比例，使样品与标准样品的反射率曲线尽量接近或者使两者的颜色三刺激值近似相等。

如果在塑料基材中增加着色剂浓度，则所测出的反射率随之下降，但不是简单的线性函数关系。所以不能从反射率参数直接求出着色剂的浓度。仪器配色运用 Kubelka-Munk 方程式，可找出反射率与着色剂浓度之间的关系，以下是在可见光范围内某一波长 λ 下的方程式：

$$(K/S)_\lambda = (1 - R_\lambda)2/2R_\lambda \qquad (2.10\text{-}1)$$

式中，K 为波长为 λ 下的光吸收系数；S 为波长为 λ 下光散射系数；R_λ 为波长为 λ 下的光反射率。

光吸收系数 K 和光散射系数 S 的比值又叫线性加成浓度函数。

$$(K/S)_\lambda = [(K_0)_\lambda + C_1(K_1)_\lambda + C_2(K_2)_\lambda + \cdots + C_n(K_n)_\lambda]/[(S_0)_\lambda + C_1(S_1)_\lambda + C_2(S_2)_\lambda + \cdots + C_n(S_n)_\lambda] \qquad (2.10\text{-}2)$$

式中，$(K_0)_\lambda$，$(S_0)_\lambda$ 分别为塑料基材在波长 λ 下的光吸收系数、光散射系数；$(K_1)_\lambda \sim (K_n)_\lambda$，$(S_1)_\lambda \sim (S_n)_\lambda$ 分别为各种着色剂在波长 λ 下单位浓度的光吸收系数和光散射系数；$C_1 \sim C_n$ 分别为 n 种着色剂的单位浓度。

如果基材和各种着色剂的 $(K_0)_\lambda$、$(S_0)_\lambda$、$(K_1)_\lambda \sim (K_n)_\lambda$、$(S_1)_\lambda \sim (S_n)_\lambda$ 为已知值，那么只要测量欲配色样品在可见光波长范围内（波长 λ 可选择 400 nm，410 nm，⋯，700 nm）各点的光反射率 R_λ，由关系式（2.10-1）求出 $(K/S)_\lambda$ 比值，然后将各点波长对应值代入关系式（2.10-2）列出一个多元方程组，就可计算出配方中各着色剂浓度。

2）建立着色剂数据库　计算机配色是在常用的着色剂范围内进行配色。这样配出的样品不一定与来样的光反射曲线完全重合，但在某几个特定的常用光源下，两者的三刺激值基本相等。因此，首先要按照不同的塑料基材分类，制备一批为测量各种着色剂颜色数据用的样品。将常用的着色剂颜色数据存入计算机数据库内，即存入某一基材及各种着色剂在不同波长的光吸收系数和光反射系数数据。颜色数据库中应有黑、白和灰色，然后是各种彩色着色剂分别与黑、白混合的颜色数据。着色剂在基材中的比例应根据常规自行决定；数据库样本中着色剂可按下列比例制备：①白色（100%白颜料）；②黑色（100%黑颜料）；③灰色（黑颜料 3%～10%，白颜料 97%～90%）；④彩色＋白色（5%有机颜料或染料＋95%白颜料或者 25%无机颜料＋75%白颜料）；⑤彩色＋黑色（99%颜料或染料＋1%黑颜料）。

数据库样本制成后，由计算机测色仪中的分光光度计分别测量各样品的反射率 R_λ，然后根据式（2.10-1）求出对应的 K/S 比值。通常测量数据样本的反射率，计算机可自动进行上述运算，并在计算机的颜色数据库内存入以某种塑料为基材的各种着色剂在各波长下的光吸收系数和光散射系数。

3）计算机配色的实施　颜色数据库建立后，测量数据长期存放在计算机中，可随时为“计算机配色”提供服务。当需要测量某一样品时，将来样样品让计算机扫描后，计算机可以自动将数据库的所有着色剂进行不同的组合，然后计算出各组配方的颜色三刺激值，并与来样的三刺激值逐个比较。若两者的差别超出允许色差，则自动取消该配方，最后显示其余合格配方；但考虑到数据库中存有大量的着色剂数据，要逐个进行组合，势必增加计算时间，所以一般配色软件设计有 3～5 种着色剂（基准白色除外）构成一个配方组合，由熟悉配色原理的操作者选用，就能缩短了计算机的计算时间。计算机配色的人员需要一定的技能和经验，才能使仪器迅速地给出配方，其中会有不同的色差值和不同的成本供操作人员选用。

颜色质量是彩色制品的重要质量标准。计算机配色系统的成功运用实现了对颜色评价的定量化。通过测量 L、C、H、ΔL、ΔC、ΔH、ΔE 或 L、a、b 等光学指标，更精确地反映了颜色的差异。可以利用量化手段定量评价原辅材料的稳定性，控制进货渠道，优化供应商，为产品质量提供保证，实现最终产品的质量稳定和标准化管理。但需强调的是计算机配色只是辅助手段，最终结果仍需由人眼来评判、确定。

4.8 着色技术

4.8.1 直接着色

塑料着色有干混（浮染）、糊状、液状等方法，表 2.10-33 和表 2.10-34 列出了其特性，可根据制品的用途、目的、

成形时操作环境、操作时间、生产规模等选择使用，还要考虑各种着色方法的制法及用法。表 2.10-35 示出各种着色方法的比较。

表 2.10-33 塑料用着色材料的种类和特性

特性 \ 种类	粉状色料	液体色料	膏状色料	着色母料	着色颗粒
分散性（粗粒子）	△～○	◎	◎	◎	◎
分配性（均匀）	○	△～○	△～○	△～◎	◎
飞扬性	×	◎	◎	◎	◎
污染性	×	○	×～△	◎	◎
计量性	△	◎	△	◎	—
成形加工性	△～○	○	○	○	◎
对物性的影响	○	○	○	○	◎
储存稳定性	○	△～○	△～○	◎	◎
库存费用	○	○	○	○	×
通用性	○	△～○	△～○	△～○	×
着色成本	◎	○	○	○	×
稀释比（质量份）	0.5～1	1～1.5	1～5	2～10	—
主要成形机械	INJ	INJ，EXT	BM	INJ，EXT	INJ，EXT
形状	粉末	液状	膏状	粒状	粒状

注：◎优；○良；△中；×差。EXT—挤出机；INJ—注塑机；BM—密闭辊。

表 2.10-34 各种着色材料的制法及用法

种类	制法	用法	适用树脂
粉状色料（DC）	颜料、分散剂、蜡、金属皂—混合（精密混合器、精密转鼓）	色料、树脂—混合—成形（精密混合器）（转鼓）	PE、PP、PS、ABS、其他
膏状色料（PC）	颜料、分散剂、增塑剂、聚酯、多元醇—混合—混炼（叶式混合器、蝶式溶解混合器）（三辊碾压机）	色料、PVC、增塑剂、添加剂—混合—成形（密闭双辊、挤出）	PVC
液体色料（LQ）	颜料、分散剂、表面活性剂—混合—混炼（蝶式混合器）（二辊碾压机）	色料、树脂—混合—成形（溶解）	不饱和聚酯、聚氨酯、环氧树脂
		色料、树脂—自动计量—成形（管轮泵、齿轮泵）	PE、PP、PS、ABS、PVC、其他
着色母料（MB）	颜料、树脂、分散剂—混合—挤出（精密混合器）	色料、树脂—混合／计量混合／自动计量—成形	PE、PP、PS、ABS、PVC、其他
着色颗粒	色料、树脂—混合—挤出（精密混合器、转鼓）	直接成形	PE、PP、PS、ABS、PVC、其他

表 2.10-35 塑料着色方法的主要特点及比较

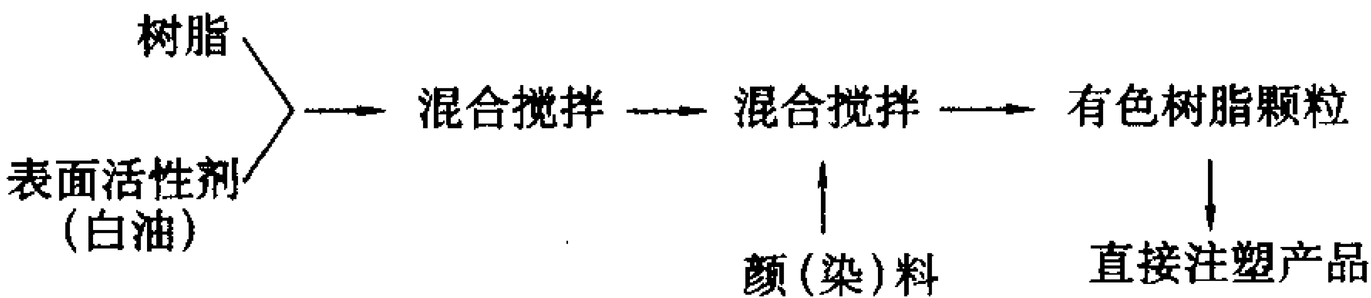
性能 \ 着色方法	干湿着色	干颜料混合物	糊状颜料	液状颜料	颜料混合物	
					颜料预制物	色母粒
形态	微粉末	微粉末	糊状	液体	粉末、粗粒	颗粒、片状
颜（染）料含量/%	100	40～80	20～70	10～70	20～70	约60

续表 2.10-35

着色方法 / 性能		干混着色	干颜料混合物	糊状颜料	液状颜料	颜料混合物	
						颜料预制物	色母粒
载体		—	金属皂	增塑剂单体	增塑剂	树脂、固体增塑剂	树脂
生产方式（及设备）		—	混合、粉碎	二辊、三辊机研磨	三辊、球磨、砂磨、研磨	二辊、三辊捏合机研磨	二辊、三辊挤出机、密封机、BNSS 造粒
技术特点	分散性	不良	良	优	良	优	优
	对树脂的影响	很小	稍有	无	无	无	无
	污染性	大	大	无	无	小	无
	计量的难易	易	易	不易	易（专用计量器）	易	非常容易
	广泛性	大	稍	无	多少有一些	多少有一些	无
经济性	颜料损失	有飞散	有飞散	玷污	小	小	无
	库存量	很少	少量	有必要	少量	稍多量	多
	着色剂价格	低	低	低	低	稍高	稍高
树脂的适用性		酚醛、尿素、三聚氰胺	聚乙烯、聚丙烯、ABS、AS、硬 PVC、聚苯乙烯、聚碳酸酯		软 PVC、环氧树脂、不饱和聚酯、聚氨酯	聚乙烯、PVC	聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、ABS、PVC
用途		一般工业产品	管材、薄膜		薄膜、片材、薄膜、皮革	电线、薄膜、片材	电线、薄膜、单丝、复丝、层压制品

4.8.2　干混（浮染、粉状）着色法

如用螺杆注塑机生产普通制品（除薄膜、纤维外），均可采用干混法着色直接注塑。这样不但可以简化一道造粒工序，而且减少由于造粒加热对树脂所产生的降解。干混着色工艺流程如下。



浮染时，一般用白油、松节油、磷酸三甲苯酯等作为表面活性剂（分散剂），它能使颜（染）料在树脂颗粒上黏附较好，同时又起到分散颜（染）料的作用。干混法着色原理是借助旋转混合，使树脂之间相互摩擦，产生较高的摩擦热量，以及表面活性剂（分散剂）使着色颜（染）料粉末牢固地黏附在树脂表面，因此被覆率（着色剂在树脂表面的覆盖程度，以%表示）与拌色温度、时间、着色剂浓度、着色剂本身熔点、树脂外形等有密切关系。

4.8.3　液状着色剂

由于干混法着色时颜（染）料飞扬、着色环境污染，且干混颜（染）料不经过研磨，容易造成产品质量下降等疵病。而用色母粒法，由于色母粉的相对密度和本色树脂的相对密度不同、形状不同，因此会产生流动特性的变化而产生色差，故必须计量，从而使装置更加复杂，故目前国外推出液状着色剂。但是液状着色剂存在着黏附在挤出成形机螺杆和其他装置的部件上，几乎使螺杆不能转动的缺陷，还因液状着色液储存期有沉淀、分离及分层、分解等现象，所以可在工业上采用的液状着色剂必须有如下性能。

1）稳定性　液状着色剂在一般储存环境条件下，例如 $-40\sim60$℃的条件下，最少放置 2 个月不沉淀，并且无分层现象。

2）湿润性　在使用条件下，着色剂不能使塑料颗粒结成团块。

3）相容性　液状着色剂对常用树脂，例如 PS、AS、ABS、PVC 等有相容性。假如不相容时，液状着色剂的成分移向塑料制品表面，妨碍了后处理工序。

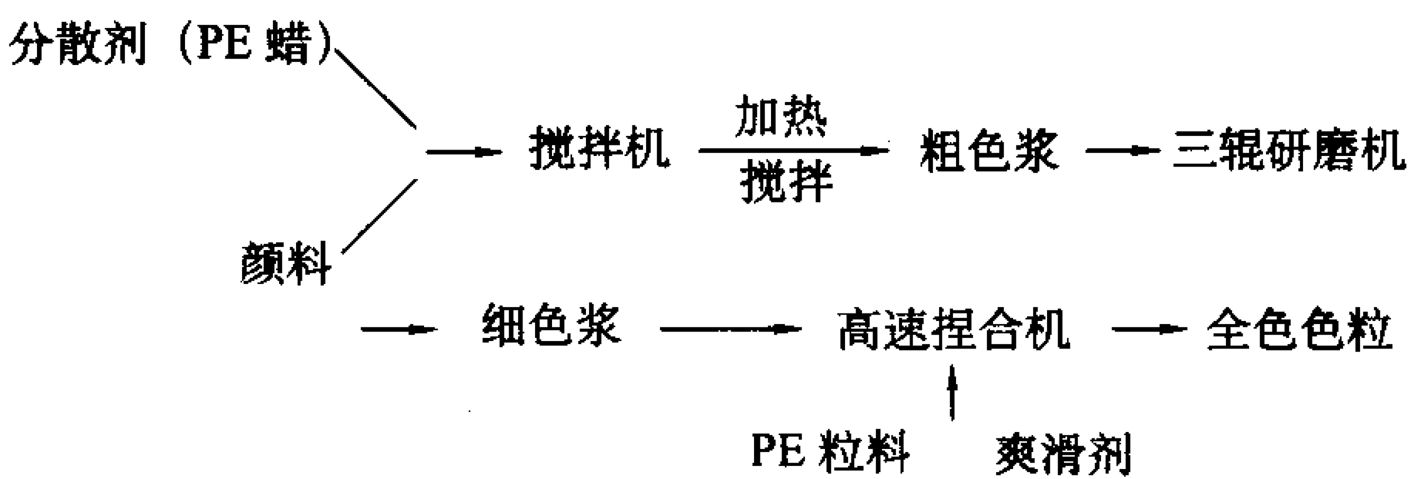
4）对着色塑料的物理性能无不良影响。

5）流变性　液状着色剂必须可用一般泵导入塑料处理装置，因此，绝对黏度约 $0.3\sim35$ Pa·s，最好为 $1\sim10$ Pa·s。

液状着色剂的优点：液状着色比色母粒着色要便宜，而且储存量比较小，故占地面积少，仅占色母粒的 1/4 面积，同时减少了混合工序，操作过程也容易控制。

4.8.4　糊状着色剂

在生产浓色超薄薄膜的加工过程中采用干混法着色，即加入少量白油，就使颜料聚集的粒子直径往往超过薄膜本身的厚度（0.025 mm），此后即使挤出造粒的次数增加 2～3 次也无明显的改善。目前除用色母粒法外，尚可用糊状着色剂着色，其着色成本一般为色母粒的 1/3。其工艺流程如下：



编写：彭少贤（湖北工业大学）

第11章 挤出成形

1 挤出成形过程控制

1.1 原料的工艺性能

1.1.1 塑料固体的部分性能

1）密度　可用真实密度、相对密度和表观密度表示塑料密度。真实密度指塑料在规定温度下，单位体积物质的质量，单位为 kg/m^3 或 g/mL。相对密度指塑料真实密度与同温度下水的真实密度之比。表观密度又称松密度，是指粉粒料通过固定在一定高度的规定漏斗自由落在规定尺寸的量筒内所测得的单位体积的质量，单位为 g/cm^3 或 kg/m^3。塑料的真实密度和表观密度值列入表2.11-1。塑料的表观密度越小，挤出生产率越低。

2）塑料的主要特征温度　塑料的主要特征温度包括玻璃化温度、熔点和热分解温度。玻璃化温度 T_g 指塑料高弹态与玻璃态的相转变温度。T_g 越高，塑料的耐热性越好，连续使用温度越高。热塑性塑料可分为无定形塑料和结晶型塑料两大类。对无定形塑料来讲，当温度提高后，在热作用下固态物料逐渐软化，然后大分子滑移发生流动，因此不存在熔点。熔点 T_m 指的是结晶型塑料晶体熔化的温度。熔点与结晶度及结晶结构有关，一般塑料的熔点为一个范围。表2.11-2列出部分树脂的主要特征温度。

表2.11-1　塑料的真实密度和表观密度值　$/g\cdot cm^{-3}$

物料	尺寸/mm	真实密度	表观密度	物料	尺寸/mm	真实密度	表观密度
PP	$\phi4.5\times2.2$	0.91	0.534	PP-GF	$\phi2.8\times3.2$	—	0.470
HDPE	$\phi3.3\times2.5$	0.96	0.590	POM	$\phi3.4\times2.6$	1.42	0.828
LDPE	$\phi3.5\times5.0$	0.94	0.543	POM	$\phi2.6$	1.42	0.869
ABS	$\phi2.2\times3.2$	1.05	0.640	PPS	$\phi2.5\times6.2$	—	0.673
ABS	$\phi3.0\times2.0$	1.05	0.620	PMMA	—	1.19	0.724
PC	$\phi2.5\times3.1$	1.20	0.715	PA6	$\phi2.8\times1.9$	—	0.673
PC	$\phi2.7\times3.1$	1.20	0.745	PA66	$\phi2.3\times2.7$	1.13	0.671
PC	$\phi2.5\times3.4$	1.20	0.668	PC	$\phi2.0\times3.1$	1.20	0.713
PC	$\phi2.4\times2.8$	1.20	0.690	—	—	—	—

表2.11-2　部分树脂主要特征温度　/℃

树脂	T_g	T_m	连续使用温度	分解温度
PA66	47	225	80～120	550
POM	-50	175～180	90	250
PPO	220	230～240	170～180	418
PC	150	240	100～120	419
PSF	191	207	150～170	494
PEEK	143	334	220	560
PPS	88	285	200～240	492
LDPE	<-20	110～115	50～70	340
HDPE	<-20	125～131	50～80	340
PVC	87		50	220
PS	106		50	340
PP	-10	164～170	80～120	400
PBT	22	224	130	400
ABS			50	400

1.1.2 塑料熔体的流变性能

1）黏性　流体运动时，各层流体之间相互摩擦的性质称为黏性，表征黏性大小的物理量为黏度（η）。η 越大，流体运动越困难。在稳定的剪切流动中，仅有极少数塑料熔体的黏度与剪切应力 τ 或剪切速率 γ' 无关，大多数塑料熔体的黏度都随剪切应力或剪切速率而变化，其变化规律可用Ostwald和De Waele提出的幂律方程近似表示：

$$\tau = K\gamma'^{n}$$

或

$$\gamma' = k\tau^{m}$$

式中，K、k、n、m 是反映塑料流变性能的参数，K 和 k 分别称为稠度和流动度（流动常数），$K=(1/k)^n$。n 和 m 称为流动常数，$n=1/m$。当 $n=1$ 时，$K=\eta$，流体叫牛顿流体，如聚碳酸酯和偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物；当 $n\neq1$ 时，流体叫非牛顿流体，其中若 n 小于1，流体叫假塑性流体，反之则叫膨胀性流体。非牛顿流体在一定条件下的黏度叫表观黏度 η_a，η_a 是塑料性质和工艺条件（温度、剪切速率和压力）的函数。几种塑料熔体的表观黏度随温度的变化关系见图2.11-1。几种塑料熔体的表观黏度随剪切速率的变化关系见图2.11-2。常见热塑性塑料的流变参数列入表2.11-3。

2）弹性　材料的弹性是指材料在外力作用下由一种状态变成另一种状态，当外力撤去后，又恢复到原来状态的属性。大多数的塑料熔体都具有弹性，表现为黏弹性行为。塑料熔体的弹性变形实际上是分子链段卷曲、伸直变化，需克服分子间作用力，其变形速率较小，有明显的滞后现象。

根据熔体所受外力形式，表征塑料熔体弹性的物理量可分为剪切弹性模量 G 和拉伸弹性模量 E，其定义分别如下：

$$G = \tau/\gamma_R$$

$$E = \sigma/\varepsilon_R$$

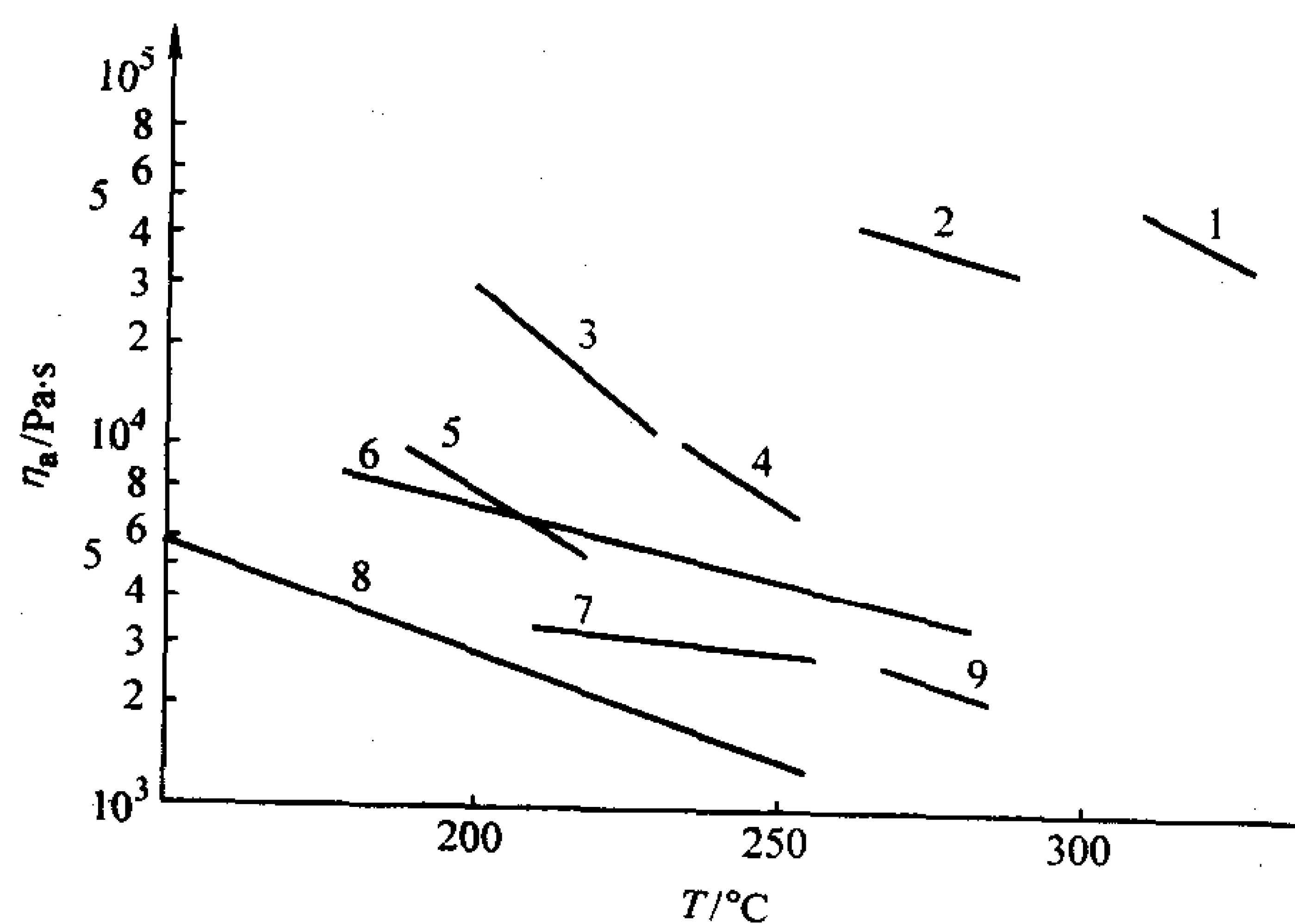


图 2.11-1 几种塑料熔体的表观黏度 η_a 随温度的变化关系曲线
1—PSF；2—PC；3—PMMA；4—PA1010；5—PS；
6—PP（MFR = 2.61）；7—ABS；8—PE（MFR = 6.58）；9—PET

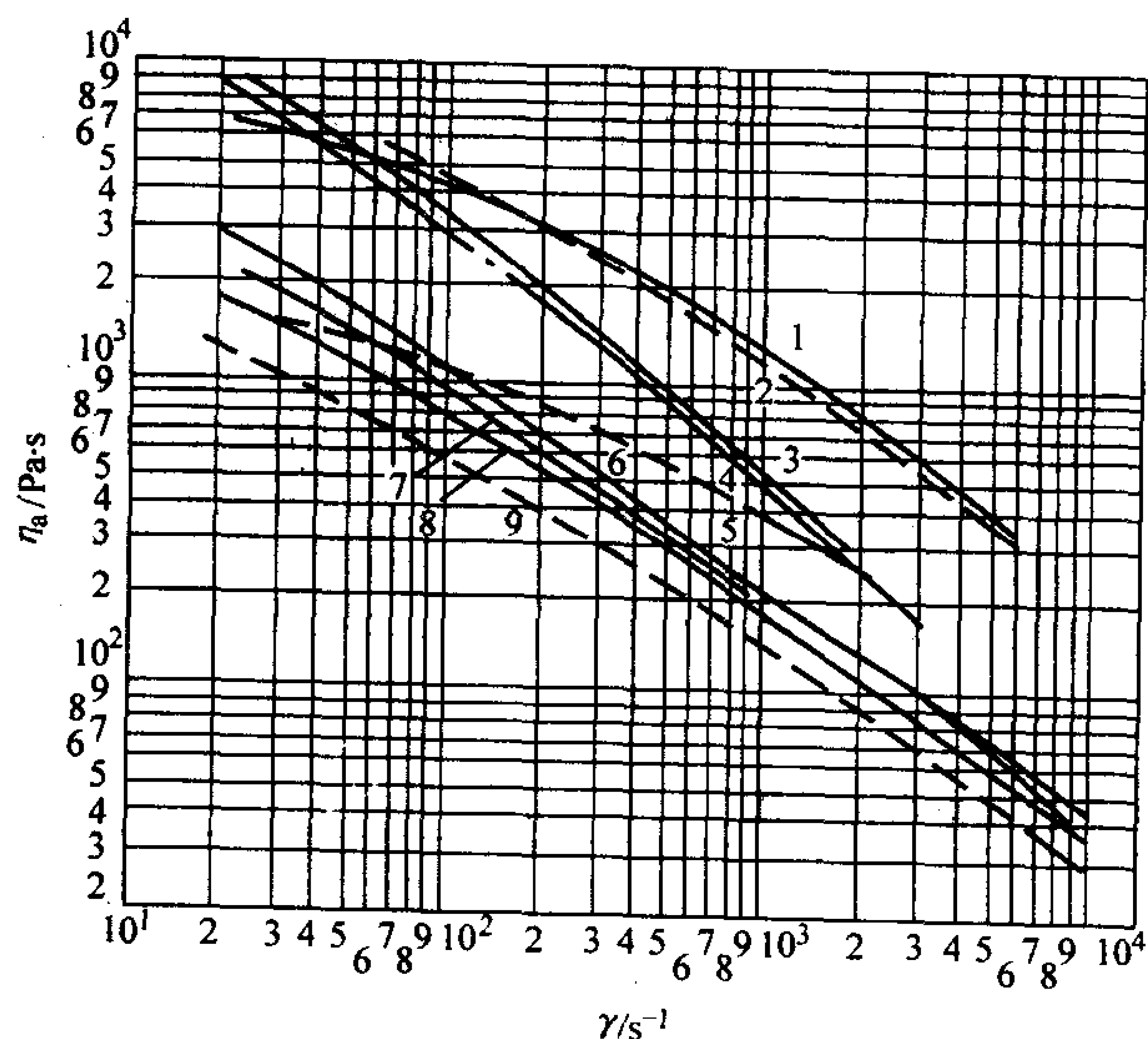


图 2.11-2 几种塑料熔体的表观黏度随剪切速率的变化关系曲线
1—PC（290℃）；2—PSF（310℃）；3—ABS（210℃）；
4—PMMA（201℃）；5—PA1010（234℃）；6—PS（190℃）
7—PP（170℃）；8—SPVC（172℃）；9—LDPE（175℃，MFR = 6.58）

表 2.11-3 常见热塑性塑料的流变参数

塑料类别	温度/K	剪切速率范围 γ'/s^{-1}	稠度 $K/N\cdot s^n\cdot m^{-2}$	非牛顿指数 n
HIPS	443	100 ~ 7 000	7.58×10^4	0.20
	463	100 ~ 7 000	4.57×10^4	0.21
	483	100 ~ 7 000	3.61×10^4	0.19
PS	463	100 ~ 4 500	4.47×10^4	0.25
	483	100 ~ 4 000	2.38×10^4	0.22
	498	100 ~ 5 000	1.56×10^4	0.28
SAN	463	100 ~ 9 000	9.00×10^4	0.21
	493	100 ~ 8 000	3.22×10^4	0.27
	524	100 ~ 8 000	1.11×10^4	0.35
ABS	443	100 ~ 5 500	1.19×10^4	0.25
	463	100 ~ 6 000	6.29×10^4	0.25
	483	100 ~ 7 000	$3.93\sim10^4$	0.25
PP	453	100 ~ 4 000	6.79×10^4	0.37
	463	100 ~ 3 500	4.89×10^4	0.41
	473	100 ~ 4 000	435×10^3	0.47

续表 2.1-1

塑料类别	温度/K	剪切速率范围 γ'/s^{-1}	稠度 $K/N\cdot s^n\cdot m^{-2}$	非牛顿指数 n
HDPE	453	100 ~ 1 000	6.19×10^3	0.56
	473	100 ~ 1 000	4.68×10^3	0.59
	493	100 ~ 1 000	3.73×10^3	0.61
LDPE	433	100 ~ 4 000	9.36×10^3	0.41
	453	100 ~ 6 500	5.21×10^3	0.46
	473	100 ~ 6 000	4.31×10^3	0.47
PA	498	100 ~ 2 500	2.62×10^3	0.63
	503	100 ~ 2 000	1.95×10^3	0.66
	508	100 ~ 2 300	1.81×10^3	0.66
PMMA	493	100 ~ 6 000	8.83×10^4	0.19
	513	100 ~ 6 000	4.27×10^4	0.25
	533	100 ~ 7 000	2.62×10^4	0.27
PC	553	100 ~ 1 000	8.39×10^3	0.64
	573	100 ~ 1 000	4.31×10^3	0.67
	593	100 ~ 1 000	1.08×10^3	0.80

式中，τ、σ 分别是剪切应力和拉伸应力，γ_R、ε_R 分别是剪切应变和拉伸应变。塑料熔体弹性模量越大，其弹性形变越小。

理论上，可采用松弛时间与熔体形变时间 t 相对大小判断熔体在挤出成形过程中黏弹性表现状况。松弛时间 t_s（t_e）是指熔体受应力作用时，表观黏度与弹性模量之比。在剪切应力场中，剪切形变的松弛时间 $t_s=\eta_a/G$，当 $t>t_s$ 时，弹性可忽略。在拉伸应力场中，拉伸形变的松弛时间 $t_e=\lambda/E$，当 $t<t_e$ 时，弹性变形表现明显。在剪切拉伸形变中，即使当应力很小（<0.1 MPa）时，弹性变形表现也很明显。

1.2 工艺参数设定原则

1.2.1 机身温度

对于普通的单组分热塑性塑料固体原料的挤出成形，挤出机机身温度设定原则为：①机身设定的最高温度略高于塑料的黏流温度（或熔点）；②机身设定的最低温度应至少低于塑料软化点 10℃；③单螺杆挤出机机身设定的最高温度与最低温度的差值不大于 80℃，双螺杆挤出机机身设定的最高温度与最低温度的差值不大于 50℃，④机身温度自加料端到熔料出口逐渐升高或与螺杆计量段对应区温度相近；⑤在满足熔化物料的前提下，机身温度应尽可能低。对于多层共挤出成形，除了考虑以上因素外，还应注意层间的粘接强度，应适当提高机身温度。

1.2.2 机头温度

机头加热有三个作用：①进一步塑化物料；②保持熔体流动性和良好的成形性；③熔体之间的黏合性。熔体在机头流道中流动会产生一定的摩擦热，因此机头温度设定应考虑满足其基本作用情况下尽可能低。通常机颈处温度略低于机身最高温度，口模各段的温度略高于机身设定的最高温度。

对大型挤出机头，应选用内外加热装置，提高口模温度均匀性和加热效率。

1.2.3 挤出机冷却

为了防止挤出机加料斗底部处物料因过热软化而“架桥”，导致加料不顺畅，一般挤出机加料斗底部均设置冷却水通道，生产前应接通冷却水冷却。对于单螺杆挤出机，可采用螺杆内部冷却方法，提高固体输送速率。

1.2.4　挤出速度

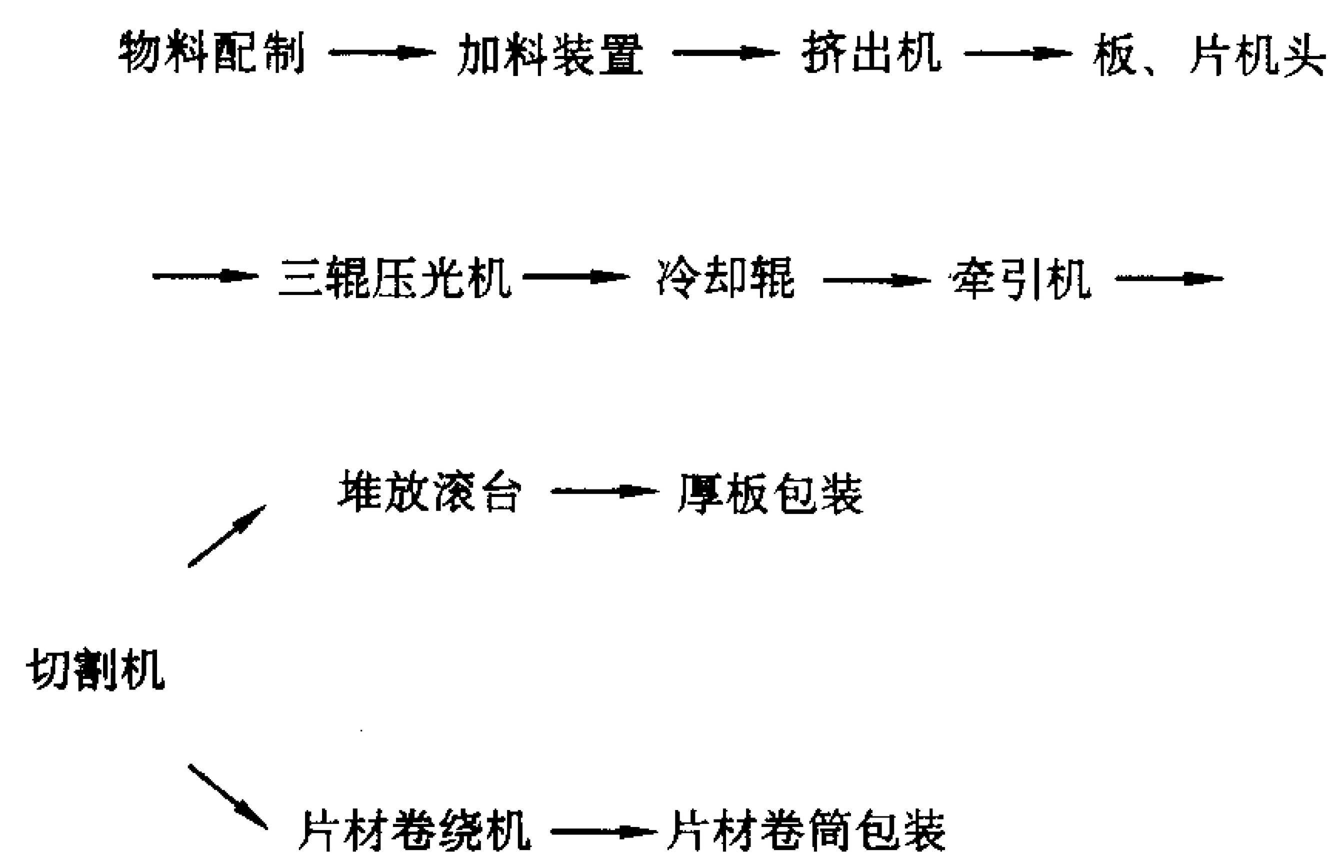
在普通单级螺杆挤出机生产中，挤出速度是决定挤出产量和质量的重要工艺参数。在一定操作条件下，挤出速度提高，物料塑化质量降低，其最大挤出速率取决于挤出机的塑化能力。因此大截面积制品的挤出速率应低于小截面积制品，确定挤出速率应遵守设备使用手册的建议。对于多级螺杆挤出机或一些特殊设计的挤出机，挤出速率对物料塑化质量影响不大，可实现高速挤出成形。

2　典型挤出成形制品

2.1　板、片材

2.1.1　工艺流程及装置

1）挤出板、片材生产工艺流程　挤出板、片材生产工艺流程如下：



挤出板、片材可用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机。当用双螺杆挤出机时，挤出物料多数为粉料，物料配制主要指润性物料或非润性物料的混合。当用单螺杆挤出机时，挤出物料多数为粒料，物料配制主要指着色、改性母粒的混合或共混改性造粒。

2）挤出板、片材生产装备　挤出板、片材所用挤出机一般是排气式单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。排气式单螺杆挤出机的螺杆直径为 90 ~ 200 mm。长径比为 20 ~ 28。

2.1.2　工艺控制

（1）挤出温度

挤出温度应根据挤出物料的加工流变特性、热分解性能和板、片材使用性能综合确定。挤出温度一般分 6 ~ 10 段控制，挤出料筒温度控制在满足均匀塑化物料的前提下应尽可能低，机头温度除了考虑挤出产量外，还要考虑制品表面质量要求及与结晶、取向有关的物理力学性能要求，一般比挤出料筒温度高 5 ~ 10℃。

表 2.11-4 列入了几种塑料板、片材挤出温度参考范围。

（2）三辊压光机温度

三辊压光机温度直接影响板、片材的表面质量和冷却定型，温度一般控制在材料的玻璃化温度（T_g）附近。几种塑料的三辊压光机温度参考范围见表 2.11-4。

（3）其他工艺参数

1）螺杆冷却　用单螺杆挤出机生产板、片材时，对于与螺杆表面摩擦因数较大的物料或较易熔融并使固体输送段很短的物料，应采用螺杆冷却方法以提高固体输送速率。

2）牵引速度　挤板、片过程中，为了避免板、片“冷拉”导致的表面不平整，内应力集中等缺陷，应保持牵引速度与挤出的线速度基本相等，但是比三辊压光机快 5% ~ 10%。

表 2.11-4　几种塑料板、片材挤出温度参考范围　℃

主机		RPVC	SPVC	HDPE	LDPE	PP	ABS	PC	HIPS
料筒	1	120 ~ 130	100 ~ 120	150 ~ 170	150 ~ 160	150 ~ 170	180 ~ 190	260 ~ 270	190 ~ 200
	2	130 ~ 140	135 ~ 145	180 ~ 190	160 ~ 170	180 ~ 190	190 ~ 200	270 ~ 280	200 ~ 210
	3	150 ~ 160	145 ~ 155	190 ~ 210	170 ~ 180	190 ~ 200	200 ~ 220	270 ~ 280	200 ~ 210
	4	160 ~ 180	150 ~ 160	210 ~ 220	180 ~ 190	200 ~ 205	220 ~ 230	280 ~ 290	210 ~ 220
	5	—	—	210 ~ 220	—	—	220 ~ 230	270 ~ 285	200 ~ 210
连接器		150 ~ 160	140 ~ 150	210 ~ 230	160 ~ 170	180 ~ 200	220 ~ 230	260 ~ 280	185 ~ 195
机头	1	175 ~ 180	260 ~ 170	210 ~ 225	190 ~ 200	200 ~ 210	210 ~ 220	265 ~ 275	175 ~ 19
	2	170 ~ 175	160 ~ 165	210 ~ 220	180 ~ 190	200 ~ 210	200 ~ 210	250 ~ 270	175 ~ 185
	3	155 ~ 165	145 ~ 155	200 ~ 210	170 ~ 180	190 ~ 200	200 ~ 210	250 ~ 260	170 ~ 180
	4	170 ~ 175	160 ~ 165	210 ~ 220	180 ~ 190	200 ~ 210	200 ~ 210	250 ~ 270	175 ~ 185
	5	175 ~ 180	165 ~ 170	220 ~ 225	190 ~ 220	200 ~ 210	200 ~ 210	265 ~ 275	175 ~ 185
三辊压光机	1	70 ~ 80	—	95 ~ 110	85	70 ~ 90	85 ~ 100	160 ~ 180	90 ~ 100
	2	80 ~ 90	—	95 ~ 110	82	80 ~ 100	75 ~ 95	130 ~ 140	95 ~ 105
	3	60 ~ 70	—	70 ~ 80	50	70 ~ 80	60 ~ 70	110 ~ 120	75 ~ 85

3）板片厚度控制　板片厚度是由模唇流道长度及其开度及与三辊压光机间距三者确定。对于给定的塑料和加工工艺参数而言，塑料的出模膨胀取决于流道长度，倘若塑料流经模唇流道的时间大于物料熔体变形的松弛时间，那么塑料

的出模膨胀就很小。因此，模唇流道长度一般设计为板、片材厚度的 20～30 倍。弹性较大的塑料取较大值。

(4) 生产中常见缺陷及解决方法

生产中常见缺陷及解决方法见表 2.11-5。

表 2.11-5 挤出板片生产中常见缺陷、产生原因及解决方法

缺陷	产生原因	解决方法
板片断裂	1) 塑化不良 2) 供料不足	1) 适当提高熔体温度，调整配方 2) 调节模唇开度，减小牵引速度
板片厚度不均匀	1) 塑化不良 2) 出料不均	1) 适当提高熔体温度，调整配方 2) 调节机头温度和阻力块，调节模唇开度，稳定牵引速度
有纵向条纹	1) 模唇内有杂质或受损 2) 压光辊筒表面受损	1) 清理或研磨模唇 2) 调换辊筒
表面有气泡	原料含有水分	重新干燥原料
表面有黑色、变色条纹	1) 塑料降解 2) 原料中含有杂质 3) 压光辊表面有析出物污染	1) 降低挤出温度，清洗机头 2) 排除引入杂质的因素 3) 清洗压光辊表面
表面粗糙、凹凸不平	1) 塑化不良 2) 挤出与牵引速度不匹配 3) 模唇出料不均匀 4) 压光辊表面不光洁、压力过大 5) 原料水分过量	1) 加强塑化，提高辊温 2) 调节挤出速度、螺杆速度和牵引速度 3) 调节模唇开度 4) 清洁压光辊表面，调节压光辊间距 5) 重新干燥原料
表面有斑点	压光辊表面有析出物污染	清洗压光辊表面
翘曲	1) 熔体温度不均匀 2) 冷却不均匀	1) 调节挤出机和压光辊的温度 2) 增加冷却输送区长度

2.1.3 生产实例

(1) RPVC 板、片材

1) RPVC 板材　RPVC 板材分为装饰板材和工业板材两大类。装饰板材又分为透明、半透明和不透明三种。工业板材主要用于制备化工防腐槽、风道、设备等。透明板材主要用于包装材料和代替玻璃作视窗等部件。装饰板材用于装潢材料如广告、匾牌。RPVC 板材的质量标准按国家标准 GB/T 13520－92。

生产 RPVC 板材的配方实例见表 2.11-6。

RPVC 板材的挤出工艺控制实例：用 150 mm、L/D 为 25 单螺杆挤出机，生产 3 mm 厚 RPVC 板材的挤出温度参见表 2.11-7。三辊压光机温度参见表 2.11-4。

表 2.11-6 几种 RPVC 板材的配方实例

原材料	1# 工业板材	2# 装饰板材	3# 透明板材	4# 半透明板材	5# 矿渣、铁泥板	6# 石墨板	7# 无毒透明板材
PVC (XS-4、5)	100	100	100	100	100	100	100
增塑剂	—	1	1	0.7	5	—	3.5
金属皂类稳定剂	—	—	—	3.5	2	—	—
铅系稳定剂	57	—	—	—	5	4	—
锡系稳定剂	—	3.5	3.5	—	—	—	3 (硫醇辛基锡)
润滑剂	0.4	0.5	0.4	—	1	1	0.5
丙烯酸酯类加工助剂	3～5	3～5	3～5	—	—	—	—
增韧剂	—	3～5	2～5	5～6	—	—	5～10
着色剂	适量	适量	—	—	—	—	适量 (蓝紫色)
$CaCO_3$	5～10	—	—	—	—	—	—
抗氧剂	—	—	—	—	—	—	—
紫外线吸收剂	—	—	—	0.5	—	—	—
矿渣、铁泥	—	—	—	—	30～50	—	—
石墨	—	—	—	—	—	15	—

表 2.11-7　1#、2#、3#、4#、7# 配方 RPVC 板材的挤出温度　℃

料筒部位	1	2	3	4	连接器
熔体温度	120～130	130～140	150～160	170～180	150～160
机头部位	1	2	3	4	5
熔体温度	175～180	170～175	165～175	170～175	175～185

2) RPVC 片材　RPVC 片材分为普通级和无毒级两种。普通片材用于工业包装和装饰材料。无毒片材主要用于食品、医药、医疗器械等包装。普通片材质量标准参考原轻工业部标准 ZBY28003—85。无毒聚氯乙烯硬片质量按国家标准 GB/T15267—94 进行检测。

RPVC 挤出片材的配方与 RPVC 板材相似，主要区别是片材应用 SG-6 型树脂，增韧剂要求多一些。挤出设备和工艺控制与 RPVC 板材也相似。

(2) PC 板材

PC 板材具有优良的电绝缘、抗冲击性和高透光性，广泛用于国防工业、机械、电器电子、交通等工业领域，制作视窗、灯罩等制品。目前 PC 板材尚无国家标准，执行企业标准。

中黏度和高黏度的 PC 均可用于挤出板材。成形前，PC 原料应在真空干燥机或沸腾床干燥器中于 120℃下，干燥 12 h 以上，使 PC 含水率低于 0.02%。挤出料斗应采用保温干燥料斗，温度保持在 100℃以上，料斗内物料不应超过 0.5 h 以上。

PC 挤出板材可用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。机头一般采用鱼尾式或衣架式机头。鱼尾式机头的扇形流道的扩张度为 160°～170°。

挤出温度参见表 2.11-8。挤出机螺杆转速以保证 PC 能完全塑化为限尽可能高。三辊压光机速度应等于挤出速度，以防物料拥塞或供料不足。PC 挤出需要较高的挤出背压，否则产品质量难以保证。最小挤出背压与挤出量的关系见表 2.11-9。

表 2.11-8　PC 挤出板材工艺温度　℃

挤出机	一区	220～230
	二区	230～240
	三区	240～250
	四区	250～270
机头	左一	240～250
	左二	230～240
	中	220～230
	右一	230～240
	右二	240～250
三辊压光机	上辊	120～135
	中辊	130～140
	下辊	140～150

表 2.11-9　PC 挤出量对应的最小背压

挤出量/kg·h⁻¹	5	10	20	30	40	50	60	70
最小背压/MPa	11.5	13.7	17.0	19.0	21.0	22.7	24.0	26.0

(3) ABS 板材

ABS 板材具有抗冲击性优良、耐热性好、表面光洁、易于二次加工和表面电镀等特点，广泛用来制作电冰箱和洗衣机内衬、旅行箱、公文箱、仪器仪表外壳及各种装饰材料。ABS 板材质量按原轻工部部颁标准 SG 387—84 进行检测。

ABS 挤出板材原料用挤出级 ABS 牌号。成形前，必须在 70～90℃下，干燥约 4 h，含水量小于 0.1%。挤出时采用保温干燥料斗，保持温度约 75℃。

ABS 板材一般采用排气式单螺杆挤出机生产。螺杆直径为 120～200 mm、L/D 为 30～35，几何压缩比 2.0～2.8。机头采用衣架式机头。

挤出温度参见表 2.11-10。温度控制精度要求 ±1℃～±2℃。排气真空度为 0.003～0.005 MPa。挤出机螺杆转速 40～100 r/min。三辊线速度：0.5～5.0 m/min，二辊线速度比三辊线速度快 10%～20%；二辊压力≥0.6 MPa，生产板材厚度为 1～5 mm 时，模唇开度比板材厚度大约 1 mm。

表 2.11-10　ABS 板材的挤出温度　℃

料筒部位	1	2	3	4	5	6	7
温度	180～200	200～220	220～240	240～260	190～220	230～250	—
连接器	1	2	3	4	料温	—	—
温度	180～200	180～200	180～200	180～200	180～200	—	—
机头	左 1	左 2	左 3	中	右 1	右 2	右 3
温度	240～250	230～240	220～230	210～220	220～230	230～240	240～250
三辊压光机	上辊	中辊	下辊	—	—	—	—
温度	90～100	70～90	60～80	—	—	—	—

(4) PE 板、片材

PE 挤出板、片材具有无毒，表面光滑平整，耐腐蚀，电绝缘性能优异，低温性能好等特点，广泛应用在包装、化工、电力等工业上，高密度聚乙烯（HDPE）板材还可作为工程塑料应用在机械、化工等设备上。PE 挤出板、片材质量检测按国家专业标准 ZB G33 007—89 进行。

PE 板材和片材通常用聚乙烯树脂生产，不需要加入其他助剂。生产特殊用途的板材和片材，必要时加入光稳定剂、抗氧化剂、交联剂等。PE 板材和片材一般选用专用牌号树脂生产，LDPE 的熔体指数（MI）为 0.3～2.0 g/（10 min），HDPE 的 MI 为 0.1～1.0 g/（10 min）。

PE 板材和片材通常用单螺杆挤出机，螺杆直径为 90～120 mm，L/D 为 25/1，螺杆几何压缩比为 3.5～4.0。机头常用支管式。

PE 板、片材的挤出工艺参数参见表 2.11-11。

(5) PP 板材

表 2.11-11 PE 板、片材挤出温度 ℃

原料	挤出机				机头					三辊压光机		
	1 区	2 区	3 区	4 区	左 1	左 1	中	右 1	右 2	上辊	中辊	下辊
LDPE	150 ~ 160	160 ~ 170	170 ~ 180	180 ~ 190	190 ~ 200	180 ~ 190	179 ~ 180	180 ~ 190	190 ~ 200	85 ~ 95	75 ~ 85	65 ~ 75
HDPE	180 ~ 190	200 ~ 210	210 ~ 220	220 ~ 230	220 ~ 230	210 ~ 220	200 ~ 210	210 ~ 220	220 ~ 230	95 ~ 105	85 ~ 95	80 ~ 90

PP 挤出板材具有质轻、厚度均匀、表面光滑平整、耐热性好、机械强度高、优良的化学稳定性和电绝缘性、无毒等特点。广泛应用于化工、机械、电器及电子工业。长期使用温度可高达 100℃。PP 片材经过热成形可制成饮料杯等日用品。PP 挤出板、片材质量检测按国家专业标准 ZB G33 006—89 进行。

PP 挤出板材通常采用专用牌号树脂，或熔体指数（MI）为 0.1 ~ 0.5 g/（10 min）的树脂。

PP 挤出板材一般用单螺杆挤出机，螺杆直径为 90 ~ 120 mm，L/D 为（20 ~ 25）:1，螺杆几何压缩比为（2 ~ 2.5）:1。机头常用支管式。

PP 板材的挤出工艺参数参见表 2.11-12。

表 2.11-22 PP 板材挤出温度 ℃

挤出机	1 区 2 区 3 区 4 区	140 ~ 150 160 ~ 170 190 ~ 210 200 ~ 220
机头	左 1 左 2 中 右 1 右 2	200 ~ 210 190 ~ 200 180 ~ 190 190 ~ 200 200 ~ 210
三辊压光机	上辊 中辊 下辊	50 70 40

2.2 管材

2.2.1 工艺流程及装置

（1）管材生产工艺流程

管材生产可采用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机与管材辅机组成的生产线。用双螺杆挤出机时，挤出物料多数为粉料，物料配制主要指润性物料或非润性物料的混合。用单螺杆挤出机时，挤出物料多数为粒料，物料配制主要指着色、改性母粒的混合或共混改性造粒。两者工艺流程的区别在于物料配制。

挤出管材的生产工艺流程如图 2.11-3 所示。

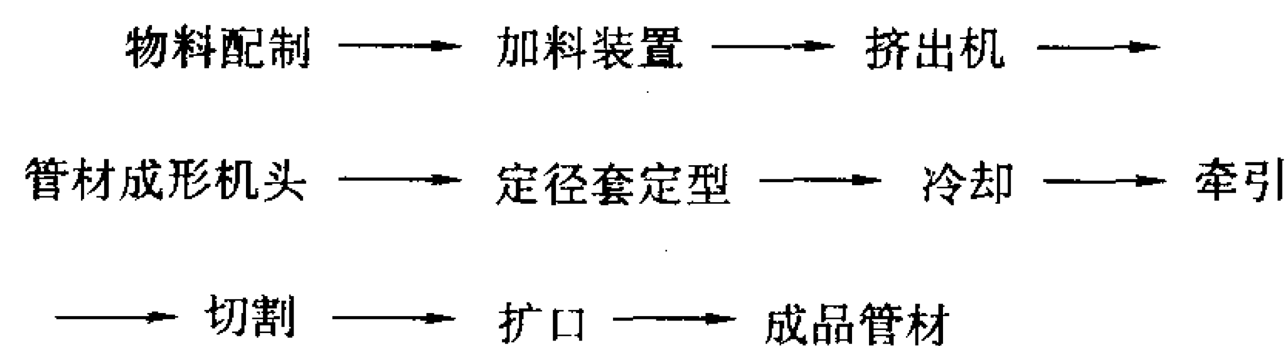


图 2.11-3 双螺杆挤出机生产管材的工艺流程示意图

（2）管材生产装备

一般根据管材直径选用挤出机。对于单螺杆挤出机，管材直径与螺杆直径的关系见表 2.11-13。对于双螺杆挤出机，管材直径与螺杆直径的关系见表 2.11-14。

表 2.11-13 管材直径与单螺杆直径的关系 mm

螺杆直径	45	65	90	120	150	200
管材直径	10 ~ 63	40 ~ 90	60 ~ 125	100 ~ 150	125 ~ 250	150 ~ 400

表 2.11-14 管材直径与双螺杆直径的关系

双螺杆挤出机型号	SJZ-45	SJZ-55	SJZ-65	SJZ-80	SJZT-80
管材最大定径直径/mm	80	120	250	400	600

2.2.2 工艺控制

1）挤出温度 挤出温度应根据挤出物料的加工流变特性、热分解性能和管材使用性能综合确定。挤出温度一般分 6 ~ 10 段控制，挤出料筒温度控制在满足均匀塑化物料的前提下应尽可能低，机头温度除了考虑挤出产量外，还要考虑制品表面质量要求及与结晶、取向有关的物理力学性能要求，一般比挤出料筒温度高 5 ~ 10℃。表 2.11-15 列入了单螺杆挤出机生产几种塑料管材时的挤出温度参考范围。

表 2.11-15 单螺杆挤出机生产几种塑料管材时的挤出温度参考范围 ℃

项目		LDPE	HDPE	PP	RPVC	SPVC
挤出机料筒温度	加料段 压缩段 计量段	110 ~ 130 140 ~ 155 150 ~ 170	120 ~ 140 150 ~ 180 160 ~ 190	140 ~ 160 170 ~ 190 190 ~ 210	90 ~ 130 140 ~ 160 160 ~ 180	100 ~ 120 120 ~ 140 140 ~ 165
机颈温度		150 ~ 170	160 ~ 190	180 ~ 200	185 ~ 190	140 ~ 160
口模温度		150 ~ 170	160 ~ 190	180 ~ 200	170 ~ 190	160 ~ 180

2）管材的拉伸比 管材的拉伸比（i）是指口模与芯模之间的环形间隙截面积与管材截面积之比。i 可用下式计算：

$$i = \frac{R_1^2 - R_2^2}{r_1^2 - r_2^2}$$

式中，R_1 为口模内径，mm；R_2 为芯模外径，mm；r_1 为管材外径，mm；r_2 为管材内径，mm；

管材的拉伸比是由挤出速度和牵引速度确定的，与制品的尺寸和力学性能有关。几种塑料管材的拉伸比参考值见表 2.11-16。

表 2.11-16 几种塑料管材的拉伸比参考值

项目	RPVC	SPVC	PE	PP	ABS
管材拉伸比	1.00～1.08	1.05～1.30	1.10～1.50	1.00～1.20	1.00～1.10

2.2.3 生产实例

(1) PP-R 管材

无规共聚聚丙烯（英文简称 PP-R），又称三型聚丙烯，是主链上无规则地分布着丙烯及其他共聚单体链段的共聚物。其耐寒性和低温冲击性能比均聚和嵌段聚丙烯优良。PP-R 管材具有质轻、强度高、耐腐蚀、无毒、卫生、耐热保温、连接安装方便、防冻裂、耐磨损、不结垢等优点，广泛用于建筑冷热水系统、饮用水系统、板式采暖系统、运输工具内部管道及农业灌溉。PP-R 管材的主要标准 DIN E8077—1995《PP 管的尺寸》、DIN E8078—1994《PP 管一般质量要求和测试方法》。

PP-R 管材通常采用专用牌号树脂，生产使用单螺杆挤出机，螺杆直径为 45～120 mm，L/D 为（30～33）:1，螺杆可设计两个混炼段。在加料段设计有一个特殊的可控温的冷却装置。挤出温度为 180～210℃。国外 PP-R 管材专用挤出机主机的功率为 100～140 kW，螺杆转速最高达 250 r/min，产量为 100～350 kg/h。

(2) PE 管材

PE 管材具有良好的柔韧、无毒、耐腐蚀、电绝缘性、耐寒性、冲击性能，广泛用于自来水管、排污管、农田排灌管、化工管道以及电器绝缘套管等。普通 PE 管材执行 GB13018—91，给水用 HDPE 管材执行 GB/T13663—92，HDPE 煤气管材执行 GB15558.1—95，农用喷灌用 LDPE 执行 GB6674—86，给水用 LDPE、LLDPE 管材执行 QB930—93。

生产聚乙烯管材一般采用聚乙烯树脂作为单一原料直接进行生产，不需加入其他助剂。聚乙烯树脂有高压聚乙烯（低密度聚乙烯）与低压聚乙烯（高密度聚乙烯）两种。选择时首先考虑挤出管材类型，尔后按使用要求选择。一般使用要求高，选择熔体指数小一些，反之则选用熔体指数大一些。通用型 PE 管材，可选用低密度聚乙烯等，熔体指数范围为 0.2～7 g/（10 min）。HDPE 管材选用熔体指数为 0.1～0.8 g/（10 min）。为了提高 PE 管材的耐老化性能，可加入适量炭黑母粒，由于炭黑易吸湿，会使管材产生缺陷。若发现该现象，应干燥原料。

PE 管材生产采用等距不等深渐变型单螺杆挤出机，直径为 45～200 mm，L/D 为（20～33）:1，压缩比为 2～3，螺杆转速为 20～90 r/min。

PE 管材挤出工艺参数参见表 2.11-17。一般聚乙烯管温度控制采取口模温度低于机身最高温度，其目的有三个：第一，聚乙烯材料熔体黏度低，成形温度范围宽，降低温度有利于提高成形性，使制品更密实；第二，机头温度低有利于定型，可提高生产效率；第三，可节约能源，减少浪费。

表 2.11-17 PE 管材挤出温度范围

原料	机身温度/℃			机颈温度/℃	口模温度/℃
	加料段	熔化段	计量段		
LDPE	90～100	120～150	150～175	165～170	165～170
HDPE	110～145	155～170	170～180	175～180	175～180

PE 管材生产中需对料斗、螺杆、定径套、冷却水箱等处进行冷却。因聚乙烯软化温度较低，一般在料斗处设有夹套，内通冷却水防止聚乙烯颗粒因受热过早粘连，从而影响物料向前输送。为了提高生产效率，也可在螺杆加料段通冷却水。不论是内压法或真空法定径，其定径套内均需通水冷却，以保证管材尽快固定形状，由于管材刚离开口模温度较高，为使其缓慢冷却，一般用温水 30～50℃较好，或者空气中冷却后再进行定径。为排出管壁中的余热，使管材进一步冷却，将已成形的管材通入冷却水箱，水箱中进出水方向与管材挤出方向相反使管材逐渐冷却，以减少内应力，水位应以浸没管材为准，为防止管材在水箱中因浮力作用而弯曲，在水箱中设 2～4 个定位环。

聚乙烯管材应缓慢冷却，否则管材表面无光泽，且易产生内应力。

一般大口径管多采用内压法定径，其定径套紧接在机头前端，中间夹有绝热圈，管内压缩空气压力为 0.02～0.07 MPa，在满足圆度要求前提下，尽量控制压力偏小一些。大口径管采用内压法定径的原因是，口径大的管材用管外抽真空的方法不易保证圆度，而用管内通压缩空气的方法，使管外壁紧贴于定径套内壁而定径，能达到定径效果。小口径管材采用真空定径法，真空定径套与机头相距约 20～50 mm 的间隙，一般口模直径大于定径套内径，两者相距一定间隔。定径套内分三段：第一段冷却，第二段抽真空〔真空度为 $(3\sim6)\times10^4$ Pa〕，第三段继续冷却。

聚乙烯管生产中易产生的不正常现象、原因分析及解决办法见表 2.11-18。

表 2.11-18 聚乙烯管生产中易产生的不正常现象、原因分析及解决办法

不正常现象	原因	解决办法
外表面毛糙，有斑点	1）口模温度太低 2）冷却水量太大	1）提高口模温度 2）调节冷却水
外表面有凹坑	原料有杂质	调换原料
外表面呈光亮透明块状（鱼眼）	1）机头温度过高 2）冷却不足	1）降低机头温度 2）调节冷却水
管内壁呈螺纹状	1）机头温度局部过高 2）压缩空气压力太小	1）调整机头温度一致 2）调节压缩空气
管子横向有周期性凸起部分	1）机头设计不合理 2）冷却水量太大	1）重新设计机头 2）关小冷却水
管内壁有陷坑	原料受潮	原料进行干燥
管径大小不一	1）压缩空气不稳定 2）压缩空气孔阻塞 3）牵引打滑	1）压缩空气稳定 2）疏通压缩空气孔 3）检查牵引
管有洞或拉断	1）冷却水太大 2）压缩空气太大 3）牵引太快	1）调小冷却水 2）调节压缩空气流量 3）调节牵引速度
圆度不好，弯曲	1）口模、芯模未对正 2）机头四周温度不均 3）冷却水离口模太近 4）冷却水量太大	1）调整同心度 2）调整四周温度 3）调整冷却水位置 4）调节冷却水

(3) PVC 波纹管

波纹管是指轴对称的管状壳体，其母线呈波纹形状，具有一定的可弯曲性的管材，也称柔性管或挠性管。PVC 波纹管与光管（板式管）的不同之处在于除了具有一定的强度和刚度外，还具有较大的柔度和很高的抗疲劳性能，广泛应用于农田灌溉、家用电器、汽车输油管、建筑电线配管、给水系统的管道输送等。塑料波纹管有单壁和双壁波纹管。目前塑料原料有 PE、PP、PVC。PVC 双壁波纹管与相同规格普通

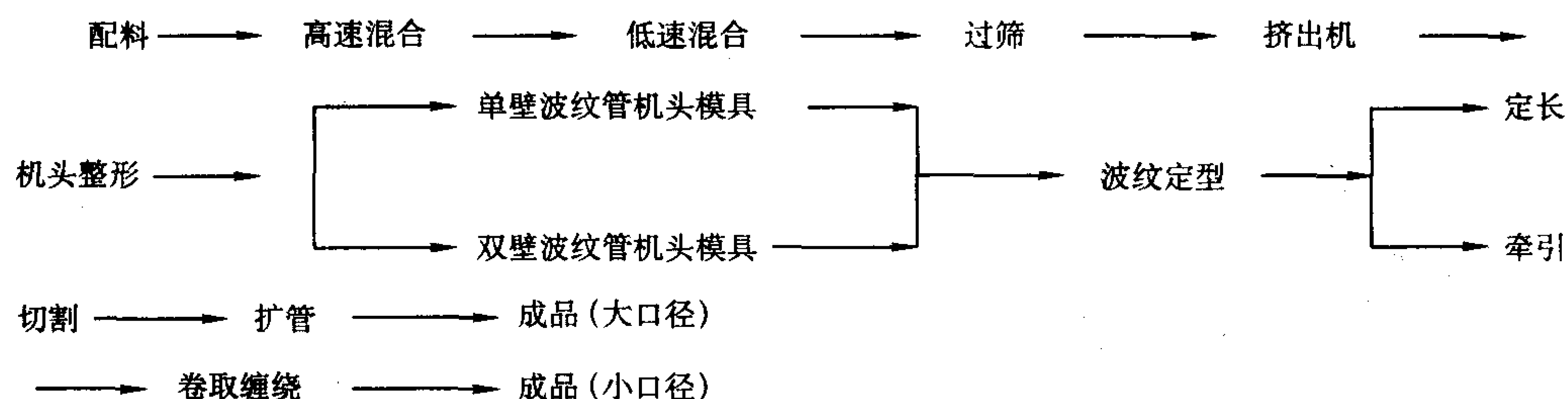
RPVC 管材相比，可节约 50% 的原料，而强度和其他性能好，具有质量高、连接方便、成本低等特点。RPVC 双壁波纹管执行 QB/T 1916—1993 标准。

RPVC 波纹管原料典型配方参见表 2.11-19。

表 2.11-19　PVC 波纹管原料典型配方

原材料名称	份数	原材料名称	份数
PVC（SG5，XS-4）	100	氯化聚乙烯（含氯量 30%）	7
碱式硫酸铅	2	加工改性剂 ACR201	2
碱式亚磷酸铅	1.5	碳酸钙	10
硬脂酸铅	1	硬脂酸	0.8
硬脂酸钡	0.6	石蜡	0.5

RPVC 波纹管的生产流程如下：



RPVC 波纹管生产可采用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机。双螺杆挤出机主要有平行（异向）双螺杆挤出机和锥形双螺杆挤出机两种。后者使用较广。生产 ϕ200 mm 以下的波纹管选用 65/120 型锥形双螺杆挤出机，生产 ϕ200 mm 以上的波纹管选用 80/145 型锥形双螺杆挤出机。单螺杆挤出机为等距不等深渐变型螺杆挤出机，螺杆转速为 30 ~ 60 r/min。RPVC 波纹管生产时机头压力为 36 ~ 70 MPa。

波纹管挤出机头与挤管机头结构相似，只是口模间歇较小，口模长厚比大，其中一段不加热。波纹成形装置主要由成形模具、传动系统和控制系统组成，其中成形模具是由数十对上下对开的连续吹塑模组成，上下模以履带式分别固定在两传动带上。当传动系统带动模具转动时，上下模具重复进行闭合-打开动作。模具阳模构成圆形管子的成形腔，模具打开，可使制品脱模。波纹管成形装置同时起制品成形作用和牵引作用，其结构如图 2.11-4 所示。

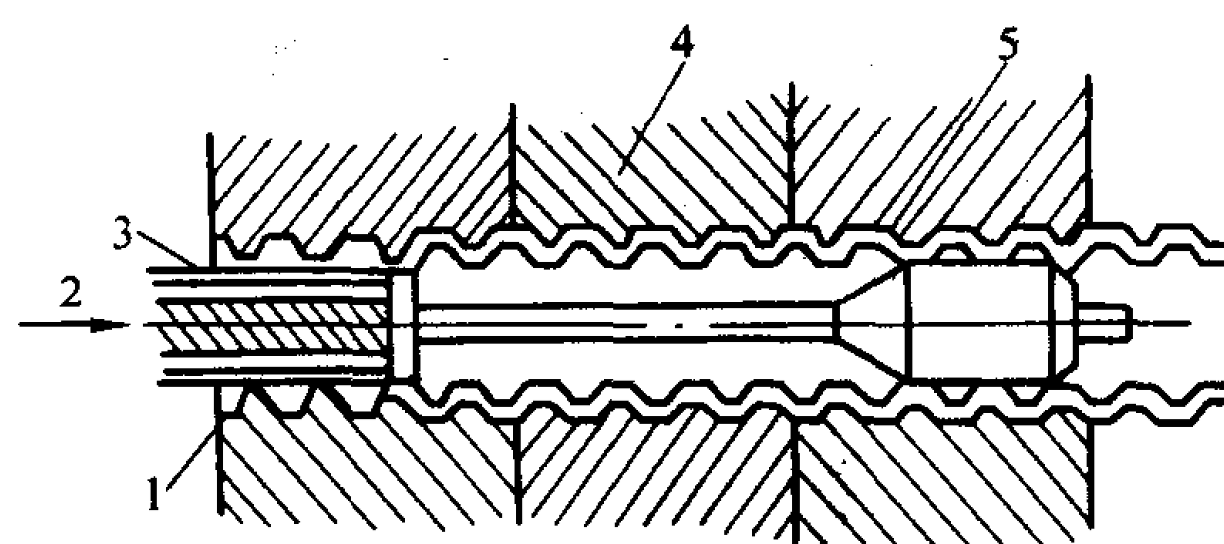


图 2.11-4　波纹管成形模具结构示意图

1—芯棒；2—压缩空气入口；3—口模；4—成形模具；5—波纹管

PVC 塑料波纹管原料配制中的一般投料顺序为：PVC 树脂粉料—稳定剂—冲击改性剂—加工改性剂—填料—润滑剂。另外还要严格控制高速捏合的最终排料温度，排料温度控制在 (100 ± 5)℃。低速冷捏合出料温度一般控制在 40℃以下。

挤出温度参见表 2.11-20。

表 2.11-20　PVC 塑料波纹管挤出机工艺温度　℃

机筒温度					机头温度			螺杆温度
1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	1 区	2 区	3 区	
100 ~ 120	120 ~ 140	150 ~ 170	150 ~ 170	165 ~ 170	160 ~ 170	160 ~ 170	160 ~ 170	135 ~ 150

(4) PVC 缠绕管

PVC 缠绕管是将 PVC 树脂和辅料经混合，挤出成具有一定断面形状的带条，然后将带条缠绕在一个可缩径的型芯或光壁塑料管上，经过辊压、熔接复合，最后冷却定型而成。PVC 缠绕管除具有 PVC 管材的优良性能外，还能随意弯曲而无回弹性，在很多场合能代替金属管和硬质 PVC 管，广泛用作化工和建筑通风管、电线电缆导管、护套管、穿线管及农用滴灌管。目前该产品尚无国家和行业标准。

PVC 缠绕管生产工艺流程如图 2.11-5 所示。

PVC 缠绕管生产可采用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机挤出带条。根据挤出机台数，可分为单机挤出法和双机共挤复合挤出法。单机挤出法是由一台大功率的挤出机对物料进行

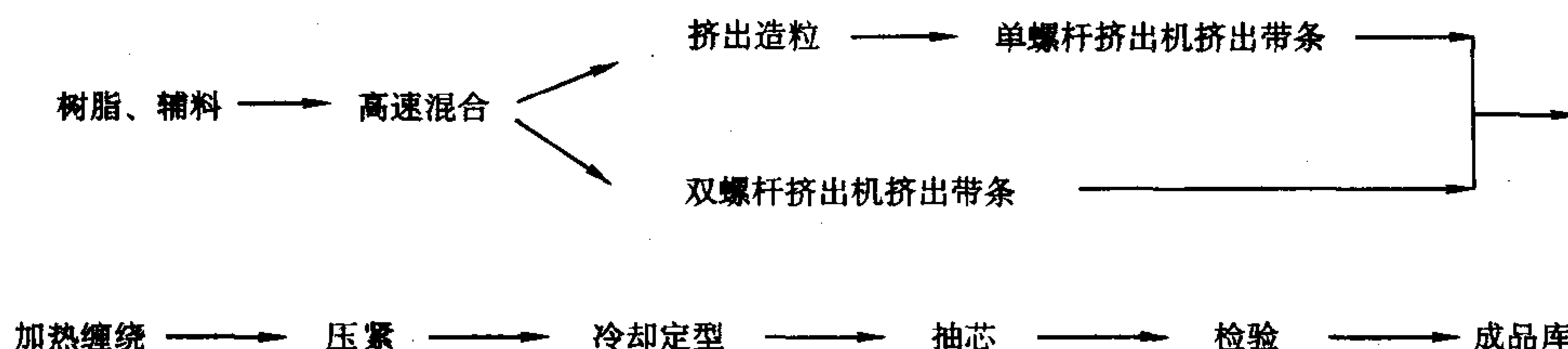


图 2.11-5　PVC 缠绕管生产工艺流程示意图

塑化，通过机头口模直接挤出空心异型材，或直接缠绕成形（一次成形法），或经冷却定型为一定截面的型材后，在缠绕成形机上缠绕、焊结、压合、冷却成形，最后得到成形制品（二次成形法）。双机共挤复合挤出法是用一台挤出机挤出外表面波状片材，一台挤出机挤出平板状片材，或经冷却定型后，在缠绕成形机上缠绕、焊结、压合、冷却成形，最后得到成形制品（称单一缠绕法），或用两台挤出机分别塑化挤出，然后通过一个复合机头先挤出复合后缠绕成形（称一次复合共同缠绕法）。PVC 缠绕管生产双螺杆挤出机或单螺杆挤出机与普通 PVC 挤出机相同，但是螺杆直径较小。

单机挤出法所用挤出带条缠绕成形机见图 2.11-6。复合缠绕机头见图 2.11-7。

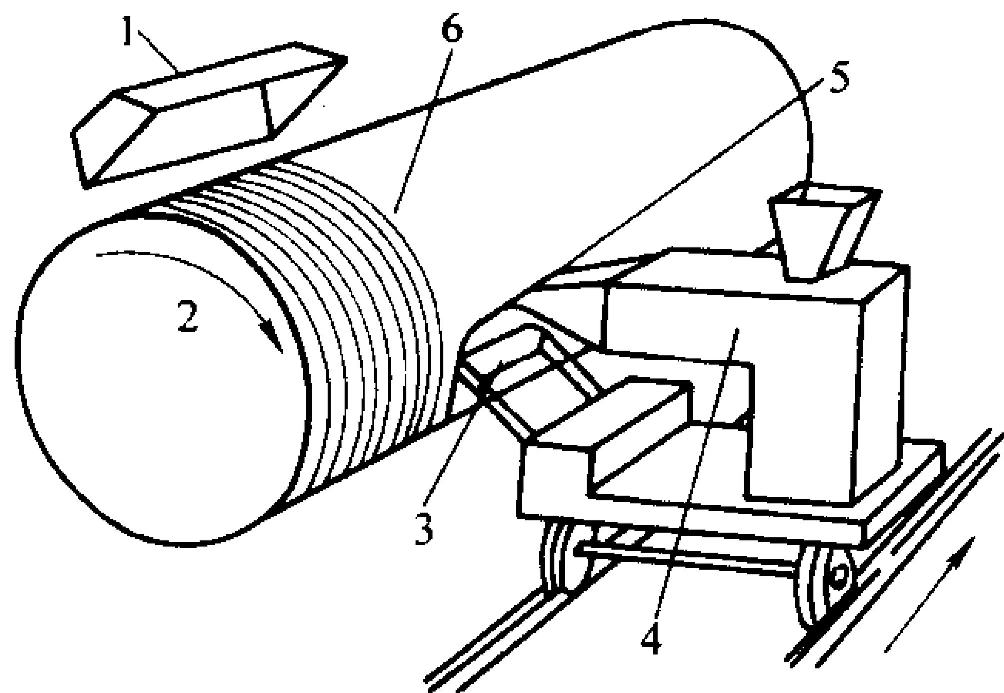


图 2.11-6　挤出带条缠绕成形机示意图
1—加热装置；2—可旋转缩径的型芯；
3—压力辊；4—装在轨道上的挤出机；5—挤出带条；
6—缠绕在型芯上的带条

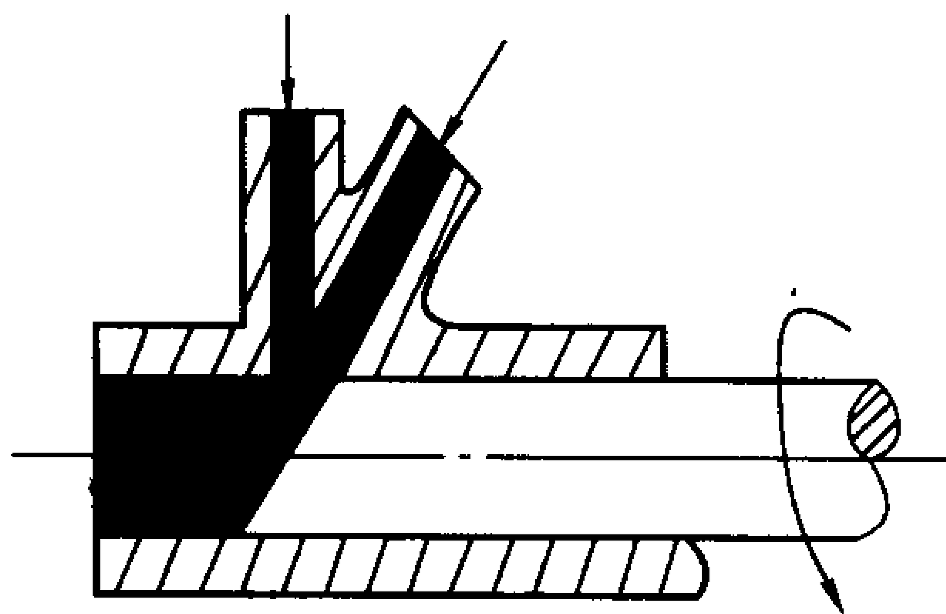


图 2.11-7　复合缠绕机头示意图

PVC 选用国产 SG-4 紧密型或 XS-3 或 SJ-3 疏松型树脂。典型配方见表 2.11-21。

表 2.11-21　PVC 缠绕管的典型配方

组成名称	配比（质量份）	组成名称	配比（质量份）
PVC	100	硬脂酸钡	0.5～1
DOP	2～8	ACR 加工助剂	0.5～2
碱式、硫酸铅	2～6	石蜡	0.5～2
硬脂酸铅	0.5～1	着色剂	适量

PVC 缠绕管挤出温度范围参见表 2.11-22。

表 2.11-22　PVC 缠绕管挤出温度范围

树脂类型	1 区	2 区	3 区	4 区
SPVC	130±5	145±5	160±5	165±5
RPVC	145±5	160±5	170±5	175±5
树脂类型	5 区	机颈	口模	螺杆转速 /r·min^{-1}
SPVC	170±5	165±5	180±5	20～50
RPVC	180±5	175±5	185±5	37～60

生产 PVC 缠绕管中常见故障、产生原因及解决办法见表 2.11-23。

表 2.11-23　生产 PVC 缠绕管中常见故障、产生原因及解决办法

故障	产生原因	解决办法
管材内壁不光滑	1）螺杆转速过快 2）螺杆温度过高 3）口模温度过低 4）润滑剂不当	1）降低螺杆转速 2）降低螺杆温度 3）提高口模温度 4）调整润滑体系
制品发脆	1）料筒温度低 2）原料、辅料有问题 3）物料有杂质	1）提高料筒温度 2）调整原料、辅料 3）清除物料杂质
外表面螺旋分布不均匀	1）机头与缠绕速度不匹配 2）冷却控制不稳定	1）调整机头与缠绕速度 2）调整冷却控制
管材外表面毛糙	1）料筒温度、螺杆温度过高 2）水分多 3）物料有杂质 4）机头口模温度过高 5）口模内表面有划痕或杂质	1）降低料筒、螺杆温度 2）检查真空系统或重新混合 3）清除物料杂质 4）降低机头口模温度 5）清整口模

（5）PE 辐射交联热收缩套管

PE 辐射交联热收缩套管是具有“形状记忆”功能、受热时会向径向收缩的特种管材品种之一。它具有使用方便、包覆紧密、电绝缘性优良等优点，广泛应用于电力、通讯、计算机、交通运输、航空航天、石油化工等领域中的各类电线电缆，管道的连接，各类电子元器件的绝缘等。PE 辐射交联热收缩套管生产工艺流程见图 2.11-8。

在热收缩管生产过程中，混料、造粒、挤出等工序采用均是通用设备。可交联管中间产品是用长/径比较大的单螺杆挤出机及其机头、真空定型、牵引装置等辅机完成。螺杆选用等距突变型，压缩比 3 为宜。挤出工艺条件参见表 2.11-24。

共混挤出造粒 ⟶ 单螺杆挤出机挤出成形可交联管 ⟶ 辐射交联 ⟶
扩张定型 ⟶ 热收缩管成品

图 2.11-8　PE 辐射交联热收缩套管生产工艺流程示意图

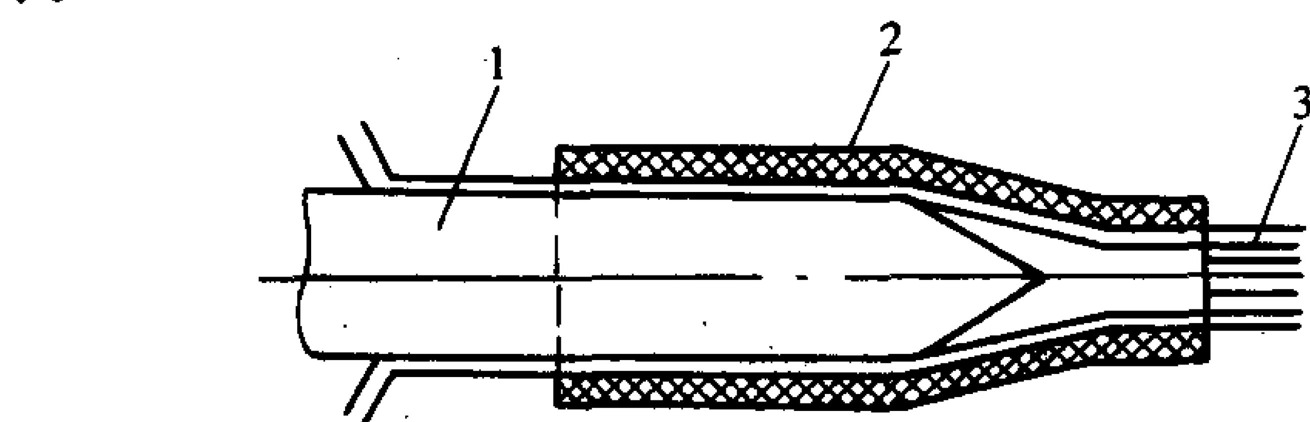
表 2.11-24　SJ65 挤出机挤出可交联管工艺条件参数

温度/℃					螺杆转速 /r·min^{-1}
加料段	压缩段	计量段	分流器	口模	
135～150	160～180	170～185	180～190	175～190	30～40

可交联管的辐射交联在专门的辐射装置中进行，常采用放射性元素钴 60 发出的 γ 射线。在一定的辐射强度下，用时间来控制辐射剂量使其达到所需要的交联程度。辐射交联需要在大型电子加速器或 γ 辐射装置中进行。这两种设备对于热收缩管的生产来说，各有优点和缺点。加速器的束流能量集中，能量利用率高，设备可随开随用，且功率很大，相应的生产能力也大；不足之处是电子束穿透能力较小，不适于厚壁管件的辐射交联，设备的操作、维护较复杂，技术要求较高。γ 辐射装置的操作、维护都较简单，γ 射线的穿透能力很强，对厚壁热收缩管的辐射均匀性好；但 γ 辐射源的能量利用率低，不用时也在衰减。扩张机需要专门加工制造，目前属于非标准机械设备。

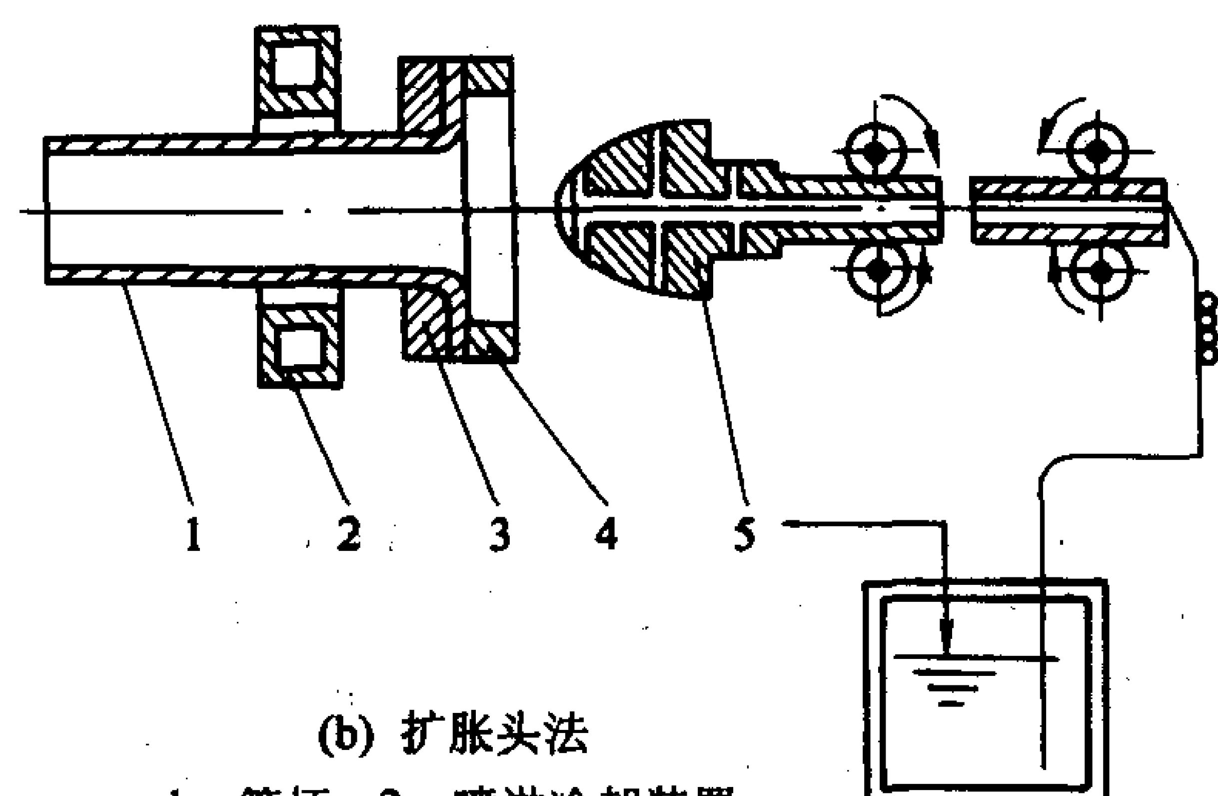
PE的交联度通常用试样在沸腾二甲苯中充分回流溶解后的凝胶含量（G,%）来表示。G值的大小又直接影响交联PE的物理性能，G值小，表明交联不充分；G值太大，形变时容易开裂。

对于直径16 mm（扩胀后）以下的薄壁管常采用连续扩胀法扩管。对于直径大于16 mm的管子主要采用分段扩胀法扩管。连续扩胀法包括机械扩胀法（参见图2.11-9）、真空扩胀法（参见图2.11-10）、真空-内压扩胀法（参见图2.11-11）、内压吹胀法（参见图2.11-12）及重力扩胀法等。分段扩胀法包括机械扩胀法、内压吹胀法、布扩法、双轴拉伸法等。



(a) 扩胀杆法

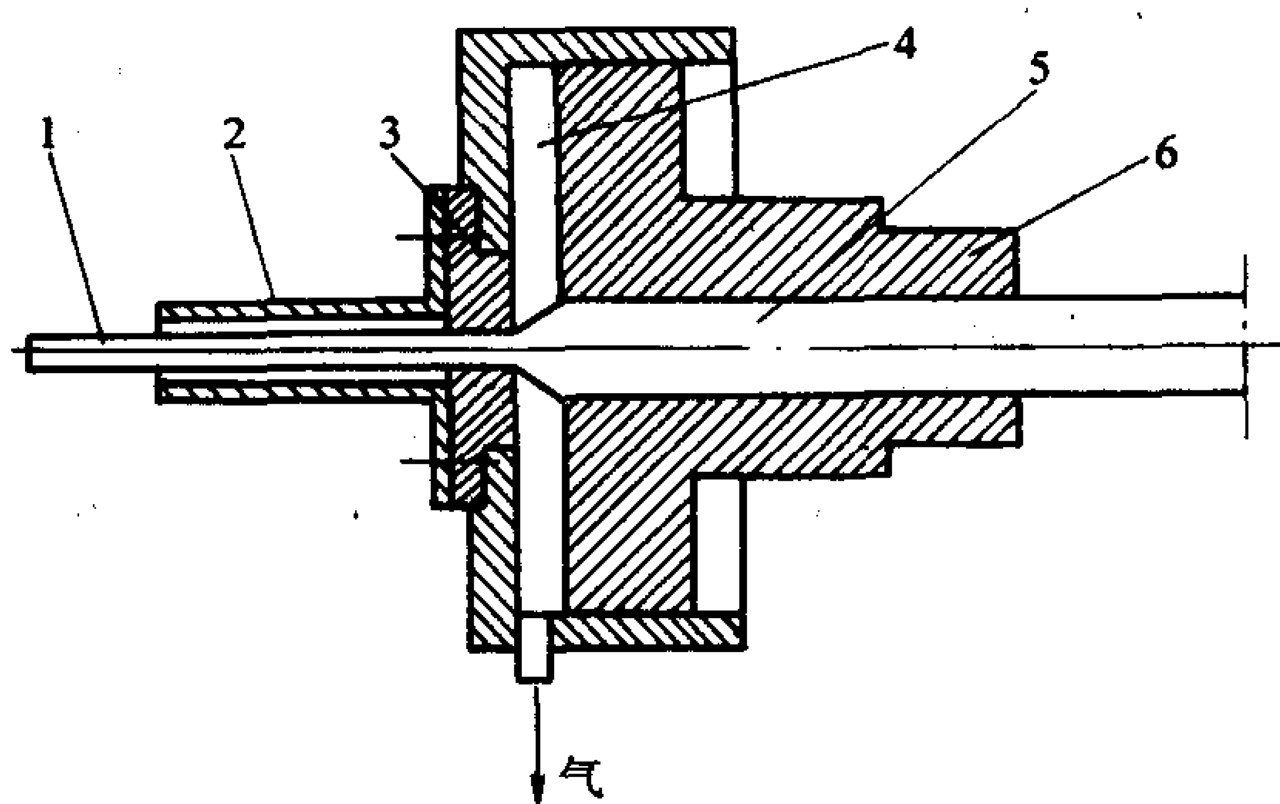
1—扩胀杆；2—被扩管；3—钢丝束



(b) 扩胀头法

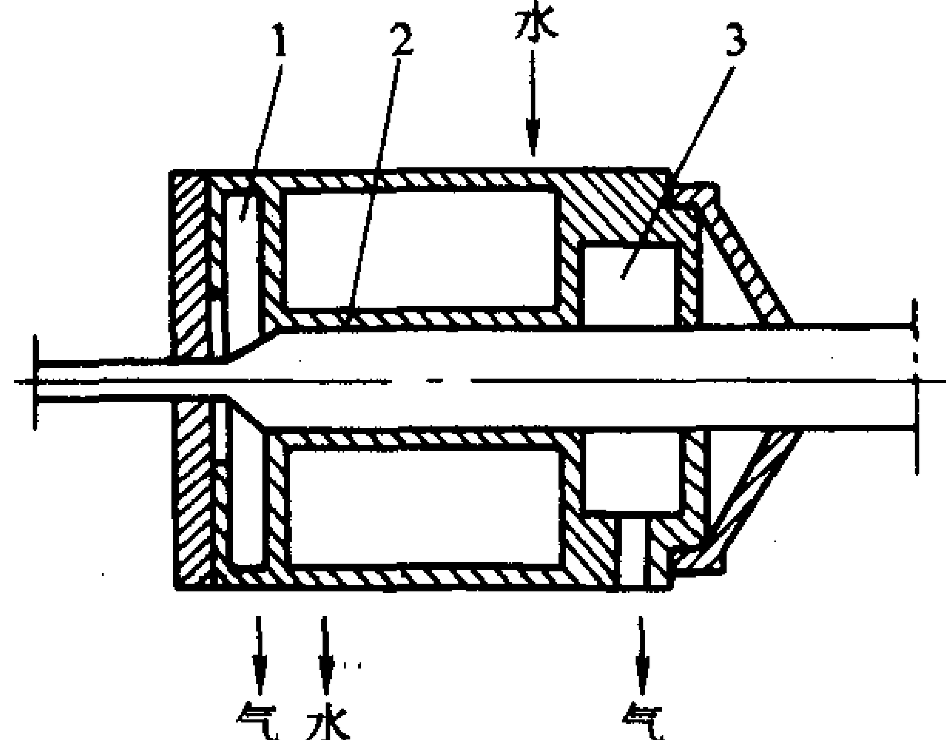
1—管坯；2—喷淋冷却装置；3、4—夹具；5—扩管头

图2.11-9 机械扩胀法示意图



(a) 真空定径套结构示意图

1—被扩管；2—过渡套；3—导套；4—真空室；5—扩后管；6—定径套；



(b) 双真空室结构示意图

1、3—真空室；2—定径套

图2.11-10 真空扩胀法示意图

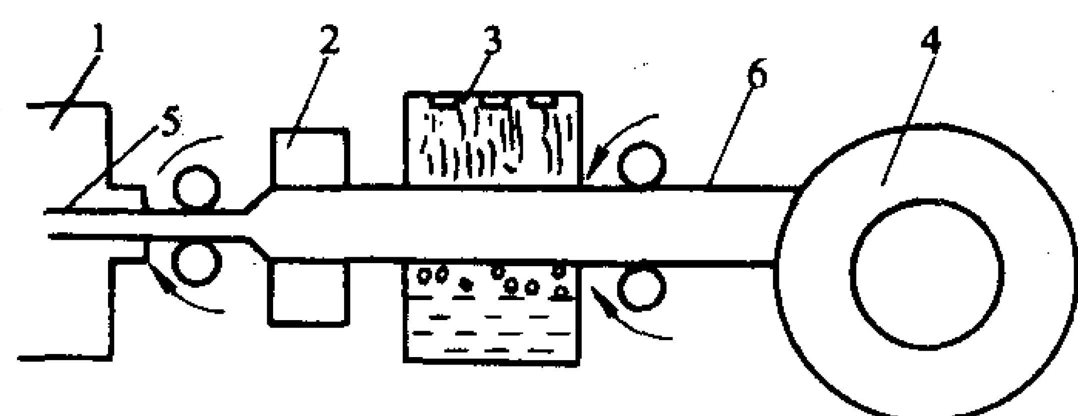
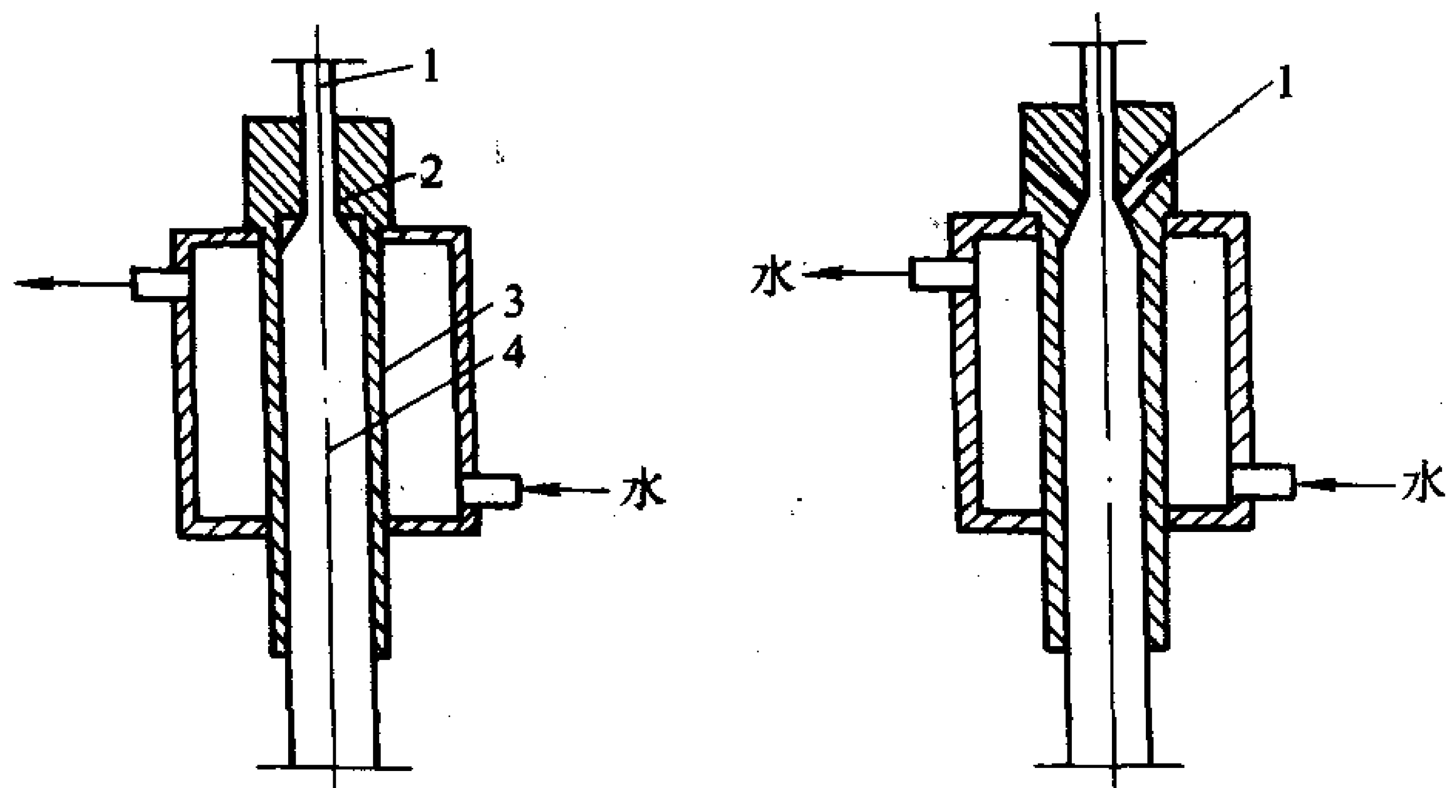


图2.11-11 真空-内压扩胀法示意图

1—加热器；2—口模；3—冷却器；4—卷取；5—扩前管；6—扩后管



(a) 1—被扩管；2—定径套喉部；3—定径套；4—扩后管

(b) 1—泄压口

图2.11-12 内压吹胀法示意图

PE辐射交联热收缩套管的扩胀温度为160～180℃，凝胶含量较低时，温度取较低值，反之亦然。温度过高，难以保证较大的收缩率，太低则易扩裂。扩胀生产采用的加热方式主要有空气加热（烘箱、远红外加热器、电加热套等）和液体加热。空气加热效率较低，温度均匀性不如液体加热，但生产环境比较干净，无需后清洗工序。在用液体加热法时，要选择适宜的加热液体。对加热液体的基本要求是与被扩胀管无化学反应、无溶胀效应，闪点要高，最好采用水溶性介质。最适宜的液体加热介质是甘油（丙三醇），它可以与水以任何比例混合，因而便于清洗。

2.3 棒材

塑料棒材是指实心的、具有一定简单几何横截面形状的、纵向尺寸远大于横向尺寸类挤出产品。其中最常见的截面形状为圆形，即圆棒。生产棒材的原料主要有PA、POM、PC、ABS、PSU、PPS、PPO、RPVC、POF等。棒材常用于制造机器零件、绝缘件、建筑和家具材料。

5.3.1 工艺流程及装置

（1）工艺流程

棒材生产工艺流程如图2.11-13所示。

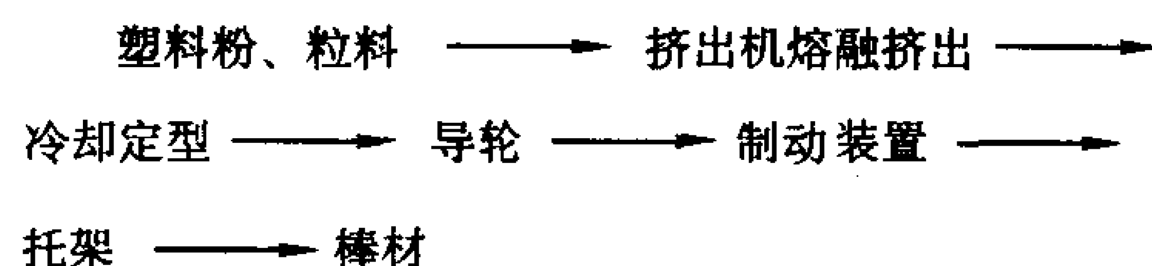


图2.11-13 棒材生产工艺流程示意图

（2）生产装置

1）挤出机　生产塑料棒材用单螺杆挤出机，螺杆直径一般为ϕ45 mm、ϕ65 mm，很少用ϕ90 mm以上的挤出机。长径比（20～25）:1，压缩比为2.5～3.5。必要时设置过滤板和过滤网。

2）机头　挤出棒材机头有两大类：无分流梭机头和有分流梭机头。无分流梭机头如图2.11-14所示，为了增加机头压力，专门在机头入口处设置了收缩段和平直部分。收缩段的收缩角为30°～60°，长度为50～100 mm。平直部分直径

为16～25 mm（直径大取大值），长度为直径的4～10倍，直径大取小值。机头出口处的扩张角为45°，直径约等于定径模的内径。有分流梭机头结构参见图2.11-15。挤出棒材机头口模处常还设置熔体压力表反馈控制螺杆转速。

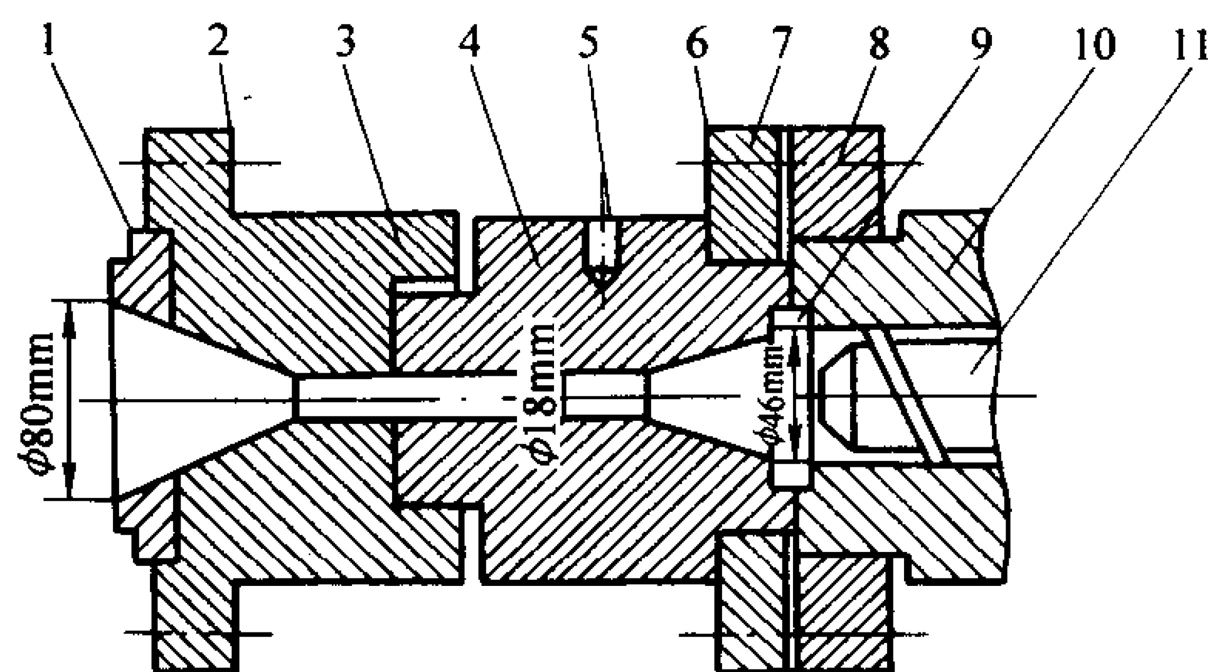


图2.11-14 无分流梭机头结构示意图

1—口模；2—连接冷却模螺钉；3—机头扩大部分；4—机头收缩部分；5—温度计插孔；6—连接机头螺钉；7—机头法兰；8—机筒法兰；9—过滤板；10—料筒；11—螺杆

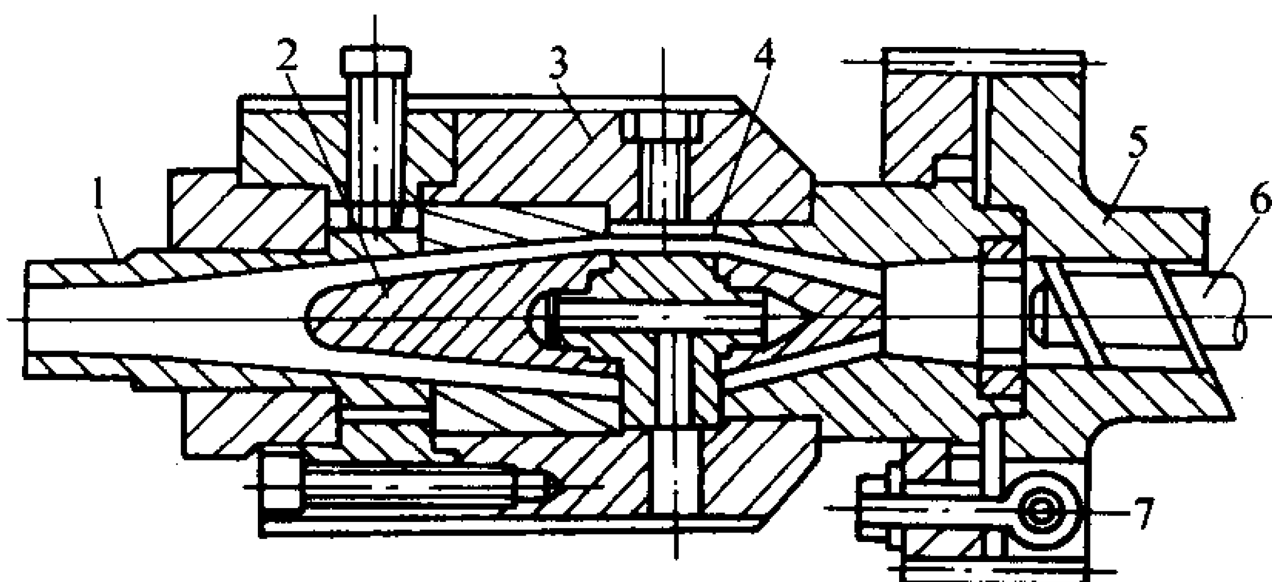


图2.11-15 有分流梭机头结构示意图

1—口模；2—分流梭；3—模体；4—支架；5—挤出机；6—螺杆；7—多孔板

3）冷却定型模　棒材冷却定型模紧密与口模相连接，并加隔热垫圈（或称隔热板）。冷却定型模夹层内通冷却水（如图2.11-16所示）。冷却定型模的出口直径只允许比进口直径大0.5～1.0 mm。冷却定型模直径略大于棒材直径，放大尺寸应根据塑料收缩率计算。冷却定型模材质选铜为宜，内壁应十分光滑。隔热垫圈最好选用氟塑料，安装配合的公差见图2.11-17。

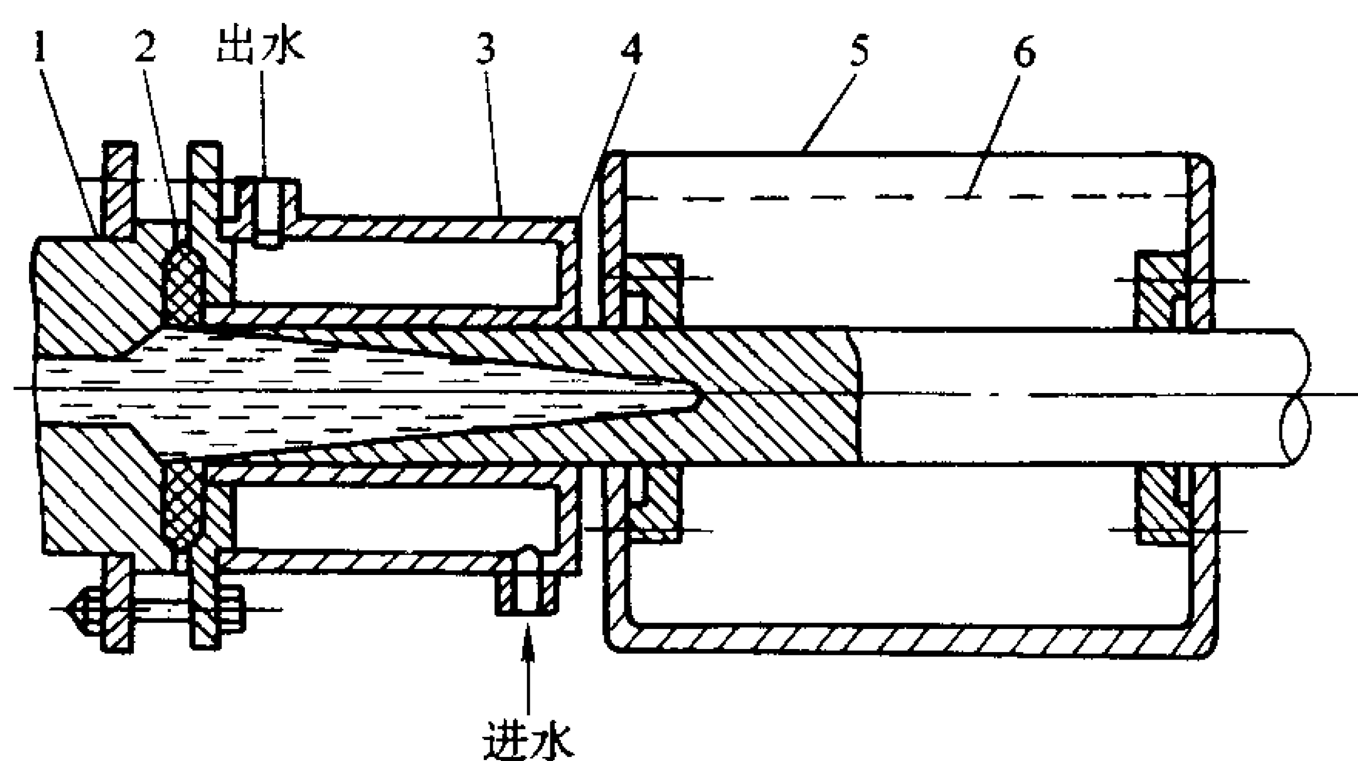


图2.11-16 冷却定型模结构示意图

1—机头；2—绝热隔板；3—冷却定型模；4—中心熔融区；5—冷却水箱；6—水平面

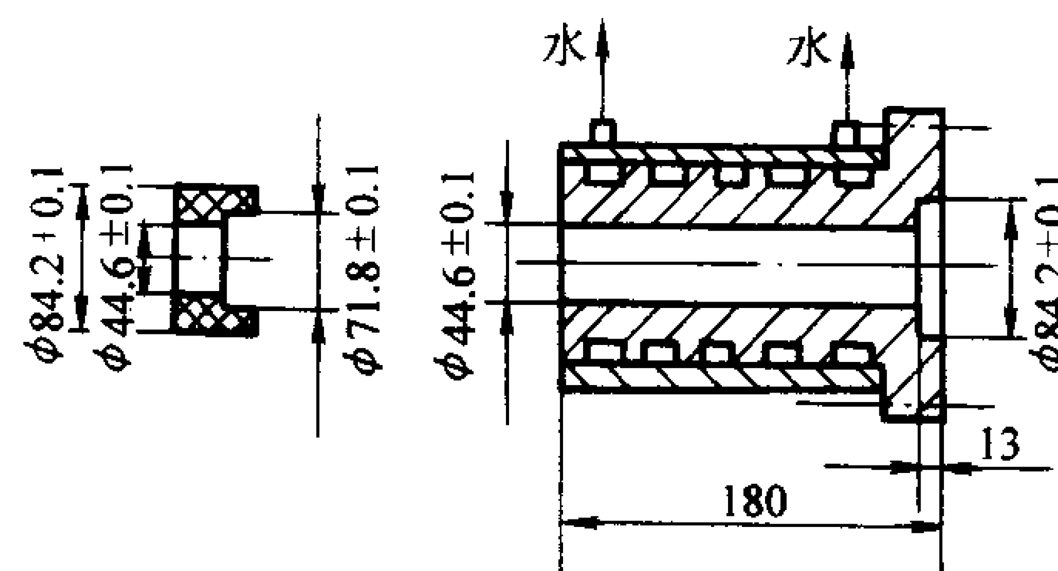


图2.11-17 氟塑料隔热垫圈与冷却定型模配合公差

4）制动装置　棒材的制动装置就是挤管的牵引设备，只是在挤棒中牵引速度低于挤出速度，不起牵引作用，而是起阻力作用，故称之为制动装置。棒材的制动装置应能在0.01～0.5 m/min的低速下准确、稳定地操作，应无级变速，以选用履带式牵引机为宜。

2.3.2 工艺控制

1）原料干燥　对于吸湿原料必须进行干燥处理。几种塑料原料的吸湿率和干燥工艺列入表2.11-25中。干燥后的原料应立即放入80～90℃的保温箱中储存备用。

表2.11-25 几种塑料原料的吸湿率和干燥工艺

指标	PA		ABS	PC	POM	PPO	PSU
	PA1010	PA66					
吸湿率/%	0.085～0.39	0.9～1.6	0.2～0.3	0.15	0.2～0.25	0.06	0.22
干燥方法	沸腾床、烘箱	烘箱	烘箱	烘箱	烘箱	真空箱	烘箱
干燥温度/℃	110	110	70～80	120～130	100	120	130～140
干燥时间/h	1	10	4	6	4	>4	>4
要求水分含量/%	<0.3	<0.3	—	<0.03	—	<0.1	<0.05

2）挤出操作条件　几种塑料棒材的挤出操作条件参见表2.11-26。

表2.11-26 几种塑料棒材的挤出操作参数

项目	PA		ABS	PC	POM	PPO	PSU
	PA1010	PA66					
棒材规格/mm	60	60	90	60	60	30	30
挤出机规格/mm	65	5	65	65	65	30	30

续表 2.11-26

项目		PA		ABS	PC	POM	PPO	PSU
		PA1010	PA66					
挤出温度/℃	加料段	245~255	245~265	160~170	250~260	150~160	230~240	260~270
	压缩段	255~270	265~275	170~175	260~270	160~170	255~265	280~290
	均化段	270~280	275~285	175~180	260~270	165~175	260~270	290~300
	过滤板处	260~270	280~290	175~180	240~250	165~175	270	290
	机头-1	250~255	270~280	175~180	230~240	160~170	250	270
	机头-2	210~220	270~260	160~170	220~230	160~170	230~240	250
	口模	200~210	250~260	170~180	210~220	175~180	210~220	235
	冷却定型模	70~80	85~95	55~60	90~100	100~110	75~85	80~90
螺杆转速/r·min⁻¹		10.5	6.5~8	11~14	8.0	9.5~10	4.0~4.5	3.5~4.0
牵引速度/mm·min⁻¹		44~50	25~30	22~25	30~35	25~30	15~16	18~20
定型模孔径/mm		67	69.5	95.5	65	65	34.9	34.9
棒材实际直径/mm		63	65	94.5	64.5	62	33.4	34.5
产品收缩率/%		5.0	6.4	1.5	1.7	3.8	4.3	1.2
生产率/kg·h⁻¹		9.0~9.5	5.0~5.5	5.5	5.5~6.0	9.5~10	1.0	1.2

3）热处理　几种塑料棒材热处理工艺参数参见表 2.11-27。

表 2.11-27　几种塑料棒材热处理工艺参数

塑料品种	棒材规格/mm	热处理方法	热处理温度/℃	热处理时间/h
PA	ϕ60~100	水浴法	100	2.5~4.0
PC	ϕ60	烘箱法	130~140	1.5~3.0
PSU	ϕ50	烘箱法	150~160	1.5~3.0

4）生产棒材常见缺陷、产生原因及解决方法　参见表 2.11-28。

表 2.11-28　生产棒材常见缺陷、产生原因及解决方法

缺陷	产生原因	解决方法
中心有空隙或泡孔	1）挤出温度偏低或定径模温度偏高 2）原料含水量过高 3）螺杆转速太快 4）制动装置未夹紧	1）提高挤出温度或降低定径模温度 2）原料中心干燥 3）降低螺杆转速 4）夹紧制动装置
截面不圆	1）挤出温度或定径模温度过低 2）螺杆转速过低 3）制动装置未夹紧	1）关小冷却水，提高机头温度 2）提高螺杆转速 3）夹紧制动装置
表面有一节一节的凹坑	1）机头或定径模温度偏高 2）绝缘板尺寸不当或变形损坏 3）制动装置夹得太紧 4）螺杆转速偏高	1）适当降低机头或定径模温度 2）更换绝缘板 3）放松制动装置 4）降低螺杆转速
表面不光，有熔接痕	1）原料水分含量高 2）挤出温度偏低 3）冷却定径模温度偏低 4）制动装置太松	1）进一步干燥原料 2）提高挤出温度 3）提高冷却定径模温度 4）夹紧制动装置
表面脱皮	原料有杂质或发生降解	1）清理机头或料筒 2）降低挤出温度

2.3.3　UHMPE 棒材生产实例

超高分子量聚乙烯因流动性极差，黏度高，挤出压力大，因此其棒材一般可采用柱塞挤出、专用单螺杆挤出机挤出、同向旋转双螺杆挤出机挤出和螺杆/柱塞二次挤出。这里仅介绍柱塞挤出和专用单螺杆挤出机挤出。

（1）柱塞挤出

1）成形工艺路线　柱塞挤出 UHMPE 棒材的工艺路线为：

计量 → 混合 → 给料 → 推压 → 预热 → 烧结 → 定型 → 冷却 → 切割

超高分子量聚乙烯树脂在高速混合机中首先要通过混合产生的摩擦热，使树脂中水分挥发，这个步骤的搅拌时间为 15~30 min，物料温度不能超过 100℃。去除水分后，再加入各种加工助剂和必要的填充剂，进行混合，使助剂在 UHMPE 树脂中分散均匀，混合时间为 5~6 min，放出的物料温度不得超过 120℃。混合好的物料应在电磁振动器（或其他装置）和送料器的作用下均匀流入料筒的加料段中，不能断流。

烧结时物料为半粉状半固体状的弹性体，此时温度太高就会使物料局部黏附，出现黏附后，制品表面形成沟痕和不均匀现象，其温度应根据配方而定。

烧结后的物料进入定型段，温度要逐渐下降，温度不能低于130℃，定型温度太高会使物料黏附到模具上，棒材产生变形。定型段端部接冷却水套进行冷却，挤出速度低时可采用风冷。

2）成形设备　卧式柱塞推压机。德国P.M公司生产的卧式柱塞推压机包括液压系统、缸筒、柱塞、口模、加热器、冷却平台、切割机及微处理机等。加热器安装在与推压机连接的口模上，每10 s柱塞在缸筒中往复运动一次。物料在缸筒中冷压成形后，前移到口模内加热，加热分4段，口模尾端有水冷却系统，制品冷却定型后，被牵引辊牵引上冷却平台。该设备可生产 ϕ30 mm 到 ϕ200 mm UHMWPE棒材及超高分子量聚乙烯板材。

3）成形工艺　UHMWPE对柱塞推压成形的工艺条件要求十分严格。大量的实验证明，只有确定出与UHMWPE树脂相对分子质量相适应的工艺条件，产品的物理力学性能指标才能达到预期值。

工艺条件的控制主要是烧结时间、烧结温度和推压力，这些参数控制得适当与否，直接关系到制品内在质量的好坏与挤出量的大小，而制品的外观质量除了与加入助剂有关外，还与UHMWPE树脂颗粒大小及定型冷却温度有关。表2.11-29为生产UHMWPE棒材时模具的各区段加工温度。

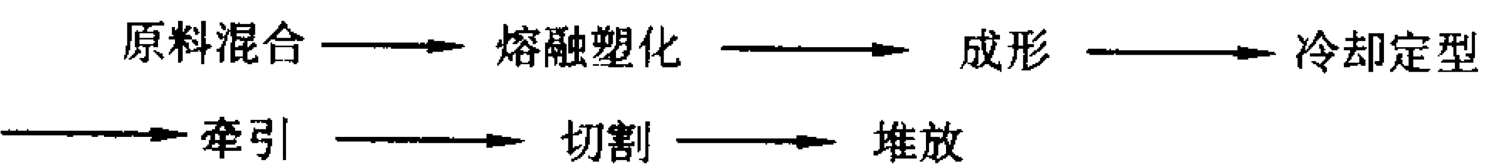
表2.11-29　柱塞推压生产UHMWPE棒材时模具的各区段加工温度

模具加热区段	1区	2区	3区	4区	5区
温度/℃	185	210	220	210	180

烧结时间一般为40～50 min，要根据棒材的直径来确定相应的推压速度和推压压力。

（2）单螺杆挤出机挤出

1）成形工艺路线　单螺杆挤出机挤出UHMWPE棒材的工艺路线与普通塑料相似，由以下过程组成：



2）成形设备　专用UHMWPE单螺杆挤出机是棒材生产的关键装置，其特殊设计点有下列几方面。

① 组合式机筒　为了克服压缩段的高阻力，机筒由开槽段和平滑段两部分组成，使输送能力大大增强，防止物料打滑。

② 大推力螺杆　通过优化各段结构参数合理匹配，使UHMWPE专用螺杆比常规螺杆具有更高的推进能力和塑化能力，以克服高黏度所带来的熔体阻力。

③ 设置必要的冷却和加热机构　在压缩段和计量段设置加热机构，为UHMWPE提供熔融所需的热量。同时，为保证UHMWPE粉末向压缩段稳定输送，对机筒加料段进行冷却，保持该段的固体摩擦输送能力。

④ 专用模具　本着降低机头阻力、提高出料均匀性的原则确定模具的流道，并且成形段要有合适的长度，过短不能使经过分流筋的多股物料有效地融合为一体，过长则阻力增大，不能顺利出料。在机头与挤出机之间安装过滤板有利于将物料的旋转运动变为直线运动，从而提高物料在流道中移动的均一性。

3）成形工艺　为了使UHMWPE能够在普通挤出机上进行挤出加工，人们通过共混改性的方法改善UHMWPE的流动性能，如添加中、低分子量聚乙烯共混改性，使UHMWPE粉料悬浮在中、低分子量聚乙烯的液相中，形成一种可用泵送的浆液物质，当然这会使UHMWPE的某些物理性能下降（如冲击强度），特别是耐磨损性、硬度等，如果加入约1%质量分数的成核剂热解硅石，可减少中、低分子量聚乙烯对UHMWPE物理性能的影响。也可用液晶聚合物共混改性，获得流动性较好的UHMWPE合金。

单螺杆挤出机生产UHMWPE棒材的挤出温度参见表2.11-30。

表2.11-30　单螺杆挤出机生产UHMWPE棒材的挤出温度

挤出机料筒温度/℃				模具温度/℃		
120	160	230	250	250	230	170

2.4　异型材

塑料异型材是指横截面一定，且由简单几何形状组合而成的实心或空心塑料挤出制品。塑料异型材有软质和硬质之分，硬质异型材中可分为纯塑料异型材和复合异型材。复合异型材可以是金属、木材、橡胶等材料与塑料复合挤出制品。塑料异型材用塑料大多数为PVC，此外还有PE、PP、ABS、聚酯等。

2.4.1　工艺流程及装置

1）工艺流程　塑料异型材生产工艺流程如图2.11-18所示。

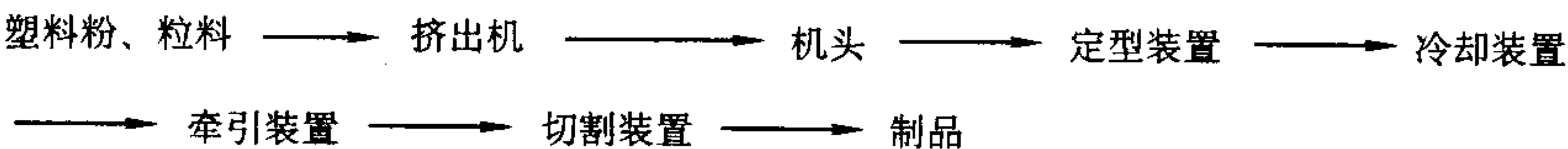


图2.11-18　塑料异型材生产工艺流程示意图

2）生产装置　塑料异型材生产可用单螺杆挤出机和双螺杆挤出机。粉状原料常用双螺杆挤出机。挤出机的选用应根据型材的米重或截面尺寸来确定。以德国克劳斯马菲公司的设备为例，挤出机选用与型材大小匹配关系如表2.11-31所示。

表2.11-31　克劳斯马菲公司挤出机选用与型材大小匹配关系

型材线质量/kg·m⁻¹	型材截面积/mm²	牵引力/N	真空泵数量	挤出机型号
0.2	40×15 50×50	1 000～4 000	1	KMD2-40KK KMD2-50KK

续表2.11-31

型材线质量/kg·m⁻¹	型材截面积/mm²	牵引力/N	真空泵数量	挤出机型号
0.2～1	80×40 150×80	7 500～15 000	1～2	KMD2-50KK KMD2-60KK
1～2	120×80 200×100	15 000～30 000	2～3	KMD2-60KK KMD2-70KK
>2	250×100 400×100	30 000～45 000	3～4	KMD2-70KK

单、双螺杆挤出机选用可参见表2.11-32。双螺杆挤出机中，型材挤出量170 kg/h以下选用锥形双螺杆挤出机为宜，型材挤出量170 kg/h以上选用平行双螺杆挤出机为宜。

表2.11-32　单、双螺杆挤出机选用与型材大小关系

设备类型＼型材挤出量/$kg \cdot h^{-1}$	100	100～400	400～1 000	1 000～1 600
单螺杆挤出机	40	60	80～90	100～120
双螺杆挤出机	—	—	60～90	80～120

2.4.2　工艺控制

1）原料配方　除PVC之外，常见塑料异型材挤出工艺控制均可参考相应塑料管材挤出工艺。例如，PP异型材应选用挤出级共聚或共混改性树脂，MFR = 0.1～5 g/（10 min）。熔体温度控制在约200℃。

PVC异型材种类繁多，制品性能随配方变化很大。表2.11-33列出了几种PVC异型材的生产配方。

表2.11-33　几种PVC异型材的生产配方

原材料	硬质PVC门（窗）框	ABS改性PVC配线槽	半硬质PVC配线槽	软质PVC密封条
PVC（悬浮法）	100（SG-5）	100（SG-6）	100（SG-4）	100（SG-2）
DOP	—	5.0	18	70
复合铅[①]	5.0～6.0	3.5	3.0	—
CPE	8.0	—	—	—
ABS	—	40	—	—
ACR（201）	1.0～4.0	—	—	—
丁腈橡胶P83	—	—	—	20
硬脂酸铅	0.4～0.8	0.8	0.5	3.0
硬脂酸钙	0.4～0.8	1.5	1.0	—
亚磷酸三苯酯	—	0.5	0.2	—
硬脂酸	0.3～0.8	0.6	0.3	—
TiO_2	3.5	—	—	—
$CaCO_3$	5.0～10	5.0	10	10
硬脂酸钡	—	—	—	2.0
石蜡	—	—	—	0.3
颜料	适量	适量	适量	适量

① 碱式硫酸铅和碱式亚磷酸铅的混合物。

2）成形用物料配制　PVC混合料一般是在高、低速混合机中完成。物料在高速混合机中热混合，在低速机中冷混合。高速混合机不加热，物料在机内因摩擦生热至93～100℃时即可卸料，该过程约15 min。热混合出来的物料直接放入低速混合机，进行冷却搅拌，直至物料温度低于40℃时卸料备用。混合过程中，加料顺序应为：先树脂和稳定剂混合，然后加增塑剂混合，再加除润滑剂以外的其余助剂混合，最后在约80℃时加入润滑剂混合。各种组分均应研磨细小之后方可加入。

对于双螺杆挤出机挤出成形而言，直接使用混合后的粉料成形；但对于单螺杆挤出机挤出成形来说，最好将PVC混合料造粒之后，再进行成形，以达到良好的塑化效果。造粒可使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机和双辊炼塑机，单螺杆造粒熔料温度170℃左右，双螺杆造粒机（平行）可比单螺杆低10～15℃，双辊炼塑机辊温在160～180℃。评价造粒质量的方法之一，是将颗粒于室温下浸泡在丙酮溶液中2 h。若溶胀小于40%～50%则造粒塑化良好。

3）挤出成形　塑料异型材挤出可用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。单螺杆挤出机的熔体温度为170～190℃，双螺杆挤出机要比单螺杆挤出机的熔体温度低10～15℃。几种PVC异型材挤出生产的工艺条件参见表2.11-34。

真空定型套的真空度大于67 kPa。根据型材大小及牵引速度高低，设置多个或一个定型套。牵引装置一般为履带式，速度连续可调，一般0.5～1 m/min。

表2.11-34　几种PVC异型材挤出生产的工艺条件

工艺参数＼产品名称		线槽（硬质）	楼梯扶手（半硬质）	楼梯扶手（硬质）	中空门窗（钙塑）	中空门窗（硬质）
挤出机料筒温度/℃	1区	115～140	100～120	110～130	—	110～130
	2区	165～170	120～140	150～160	120～130	110～130
	3区	175～190	140～160	160～170	160～170	160～170
	4区	—	140～160	170～180	170～180	170～180
机头温度/℃		185～190	170～180	175～185	180～190	180～190
螺杆转速/$r \cdot min^{-1}$		15～25	30	10～30	4～7	4～10
定型冷却方式		滑动式	喷淋冷却	喷淋冷却	真空定型套	真空定型套

4）切割　门窗异型材应根据不同拼装要求选用45°斜面锯或V形锯，有些锯配有定长装置及减法计数器。其余异型材所用切割锯常为圆片式旋转锯，切割时必须保持与异型材相同的移动速。

5）焊接　塑料异型材、塑料窗的焊接机均为热板焊接机，有单、双、多个焊头，可进行L、T、V形焊接，传动为气动或液动，热板温度230～250℃，接触型材熔化时间20～40 s，补偿压力约0.03 MPa，熔接时间30 s，压力0.2～0.5 MPa。

6）异型材生产中常见问题、产生原因及解决办法　列入表2.11-35中。

表2.11-35　异型材生产中常见问题、产生原因及解决办法

常见问题	产生原因	解决办法	常见问题	产生原因	解决办法
制品内外壁上有块状物凸起（似气泡状）	1）原料中有杂质 2）原料中水分含量大 3）挤出机料筒温度低	1）检查杂质来源，清除杂质 2）干燥原料，使水分含量<0）1% 3）提高料筒温度	制品表面粗糙，有节状、云状或斑点	1）原料中有低分子物 2）模口粘有析出物 3）料筒温度或口模温度低 4）压缩空气压力低或真空度不足	1）更换原料 2）清理口模和芯棒 3）提高料筒温度或口模温度 4）加大压缩空气压力或提高真空度

续表 2.11-35

常见问题	产生原因	解决办法
制品表面有皱纹	1) 机头出料不均匀 2) 冷却定型套水温高 3) 牵引速度慢	1) 调节机头位置及温度 2) 降低冷却定型套水温 3) 调节牵引速度
制品有焦点或分解线	1) 机头流道有划伤 2) 挤出温度高 3) 原料热稳定性差 4) 螺杆磨损，间隙大	1) 检查修理机头 2) 调整挤出温度 3) 调整原料配方 4) 检查修理或更换螺杆
制品有明显熔接线	1) 机头温度低 2) 挤出速度快，原料塑化不良 3) 流动应力未消除	1) 提高机头温度 2) 降低螺杆转速 3) 加长成形段长度
制品尺寸不稳定	1) 料筒温度波动 2) 配方中润滑剂过量 3) 挤出机或牵引速度不稳定 4) 冷却定型工艺不当	1) 稳定料筒温度 2) 减少润滑剂用量 3) 稳定挤出机或牵引速度 4) 调整冷却定型工艺
制品向一边倾斜、翘曲变形	1) 机头出料不均 2) 牵引力不均 3) 定型、牵引等装置的中心线不在同一直线上	1) 调整机头出料的均匀性 2) 调整牵引装置 3) 调整定型、牵引等装置
制品断面有小气泡	1) 料筒温度过高 2) 原料中挥发物过多 3) 物料摩擦生热过大 4) 螺杆与料筒间隙过大	1) 降低料筒温度 2) 调整配方 3) 螺杆内通冷却水 4) 检修或更换螺杆
制品拉断	1) 原料中有杂质 2) 原料塑化不良 3) 螺杆冷却水太大，出料慢 4) 牵引速度太快	1) 清除杂质 2) 提高原料塑化效果 3) 调整螺杆冷却水 4) 降低牵引速度
制品内壁发毛	1) 如有亮光，料筒温度过高 2) 如有生粒、毛糙，料筒温度过低 3) 开车时，模芯温度较低 4) 螺杆转速太快	1) 降低近机头处的料筒温度 2) 提高料筒温度 3) 提高料筒和模芯温度或模芯 4) 降低螺杆转速
制品收缩率大	1) 定型套冷却不够 2) 压缩空气压力过高 3) 牵引速度偏高，有过拉伸现象 4) 机头温度过高	1) 强化定型套冷却 2) 控制压缩空气压力 3) 调节牵引速度 4) 降低机头温度
制品加强筋变形	1) 牵引速度太快 2) 定型套冷却不够 3) 定型套入口与机头间距不适当 4) 加紧装置太紧	1) 降低牵引速度 2) 强化定型套冷却效果 3) 调节定型套入口与机头间距 4) 调节加紧装置

2.4.3 生产实例

1) RPVC低发泡异型材　RPVC低发泡异型材具有质轻、美观、难燃、防潮、坚固耐用等优点，用于替代木材，作为装饰性材料，如楼梯扶手、隔墙、屏风、踢脚板。楼梯扶手产品质量标准执行ZBY28001—85，RPVC踢脚板产品质量标准执行ZBY28006—88。

RPVC低发泡异型材配方参见表2.11-36。

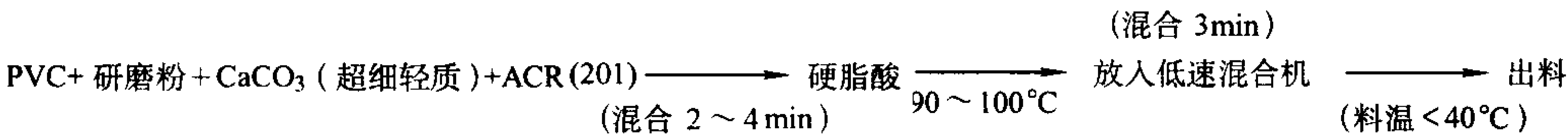
表 2.11-36　RPVC低发泡异型材配方

原材料	配比	原材料	配比
PVC (SG-5)	100	ZnO	0.5~1.0
复合铅	3.5~6.0	ACR (201)	3.0~5.5

续表 2.11-36

原材料	配比	原材料	配比
硬脂酸铅	0.5~0.8	石蜡	0.8~1.5
硬脂酸钙	0.6~1.0	环氧树脂	1.0~3.0
AC发泡剂	0.4~0.8	硬脂酸	0.5~0.8
$CaCO_3$（超细轻质）	5.0~10	颜料	适量

RPVC低发泡异型材配方配制过程中，应注意：①AC发泡剂与ZnO、硬脂酸铅、硬脂酸钙、复合铅、石蜡、环氧树脂、颜料应先研磨混合成研磨粉，使AC发泡剂能充分分散在PVC之中；②加料顺序为：



RPVC低发泡异型材挤出工艺参数见表2.11-37。

表 2.1-37　RPVC低发泡异型材挤出温度　℃

挤出机料筒					机头	口模前端	口模定型端
1区	2区	3区	4区	5区			
140~150	150~165	160~175	170~185	180~190	180~190	190~195	190~195

RPVC低发泡异型材挤出时，机头内需要保持足够的压力，迫使物料在离开口模后发泡。螺杆转速与挤出压力成正比，提高螺杆转速对挤出发泡有利。对双螺杆挤出机，螺杆转速控制在5~10 r/min，并且型材牵引速度控制在1.0~2.5 m/min为宜。

口模结构采用流线型流道，压缩比为4~6，口模平直

部分的长度 L 与制品壁厚度 T 的关系为 $L/T=10\sim12$；发泡倍率为 1.59～1.62；型材采用分段定型方法。定型模流道截面积与机头口模截面积之比为 1.8～2.2。RPVC 低发泡异型材模具应选用耐磨、耐腐蚀的钢材。

2）塑料窗框用 PVC 异型材　塑料窗框是由 PVC、ABS 等塑料异型材拼装而成。由于塑料窗具有耐潮湿、抗冲击、耐老化、耐腐蚀、密封性和隔热性好等优点，已成为各类建筑中替代钢窗和木窗的重要品种。目前，我国塑料窗主要应用 PVC 异型材，PVC 异型材性能执行国家标准 GB/T8814—1998，PVC 塑料窗质量检验按国家和建筑行业标准 GB11793.1—89、GB11793.2—89、GB11793.3—89、JG/T3018—94 和 JGJ103—96。

典型的塑料窗框用 PVC 异型材配方参见表 2.11-38。

表 2.11-38　典型的塑料窗框用 PVC 异型材配方

物料名称 \ 国名	德国	法国	瑞士	美国	日本	中国
PVC（K=58～68）	100	100	100	100	100	100
Baeropan SMS50011FP①	5.2	—	—	—	5.5	5.5
加工助剂	1.0	1.5	—	—	—	2.0
CPE	8.0	—	—	—	—	8.0
钛白粉	6.0	10	4.0	5.0	4.0	4.0
碳酸钙（超细）	6.0	5.0	4.0	4.0	—	5.0
防热灵②	—	1.5	—	—	—	—
DURASTRENGTH200③	—	6.0	—	8.0	—	—
硬脂酸	—	—	0.3	—	0.6	0.4
硬脂酸钙	—	1.4	—	—	2.0	1.0
石蜡	—	1.5	—	—	0.2	—
氧化聚乙烯蜡	—	0.5	—	—	0.4	0.3
Irgastab BC28④		—	—	2.5	2.5	—
Irgastab CH300④	—	—				

续表 2.11-38

物料名称 \ 国名	德国	法国	瑞士	美国	日本	中国
环氧树脂	—	—	1.0	1.0	—	0.4
亚磷酸酯	—	—	—	0.5	—	—
合成酯蜡	—	—	—	1.5	—	—
PA-20⑤	—	—	—	—	8.0	—

① 德国熊牌公司以碱式亚磷酸铅为主的复合稳定剂。
② 法国埃尔夫阿托公司的硫醇丁基锡。
③ 法国埃尔夫阿托公司的改性丙烯酸类冲击改性剂。
④ Irgastab 为钡镉系列稳定剂。
⑤ 日本钟渊公司的丙烯酸类冲击改性剂。

塑料窗框用 PVC 异型材生产和窗组装工艺流程见图 2.11-19 和图 2.11-20。

原料──→混合──→双螺杆挤出机挤出异型材──→真空定型──→冷却──→切割──→堆放

图 2.11-19　塑料窗框用 PVC 异型材生产工艺流程示意图

异型材截取──→铣、钻铰链执手孔及气水孔──→橡胶密封条穿入──→截取钢制内衬筋穿入异型材──→焊接成框──→修焊缝──→安玻璃──→框、扇总装安装五金件──→包装出厂

图 2.11-20　PVC 异型材窗组装工艺流程示意图

2.5　丝和带

塑料丝和带包括塑料单丝、扁丝、编织带、打包带和捆扎绳等。塑料单丝和扁丝统称为塑料丝，广泛用于制作编织物、绳索、刷子或直接使用。编织带，亦称撕裂膜，用来编织各种重型包装袋。打包带和捆扎绳（又称撕裂膜）是直接使用的包装材料。从加工工艺角度，可将单丝、编织带和打包带归为一类，均由挤出线条状或片状坯料，再经热拉伸坯料生产而成。捆扎绳为另一类，是由挤出吹塑薄膜分割成条，然后经热拉伸成为单向拉伸丝带。扁丝可用这两种生产工艺生产，可归为第一类，也可归为第二类。

2.5.1　工艺流程及装置

（1）工艺流程

塑料单丝的生产工艺流程参见图 2.11-21。

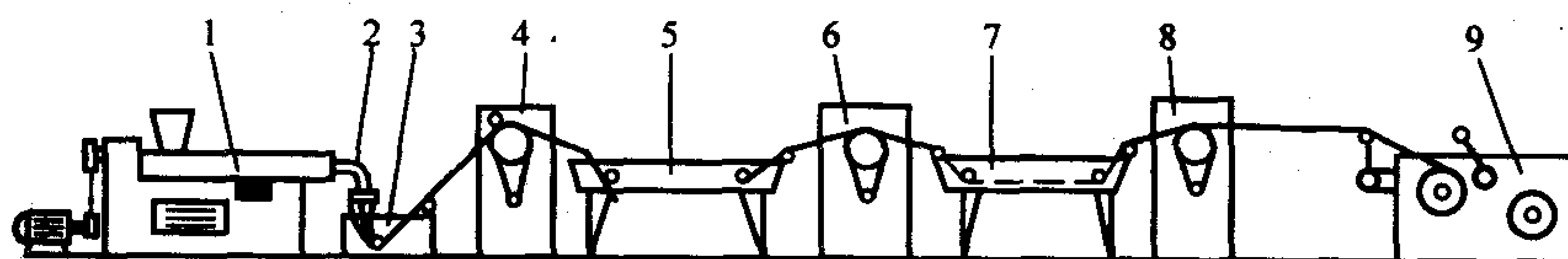


图 2.11-21　塑料单丝生产工艺流程示意图

1—挤出机；2—机头；3—冷却水箱；4—第一拉伸辊机；5—热拉伸水槽；6—第二拉伸辊机；7—热处理水槽；8—第三拉伸辊机；9—卷取机

塑料编织带的生产工艺流程如图 2.11-22 所示。

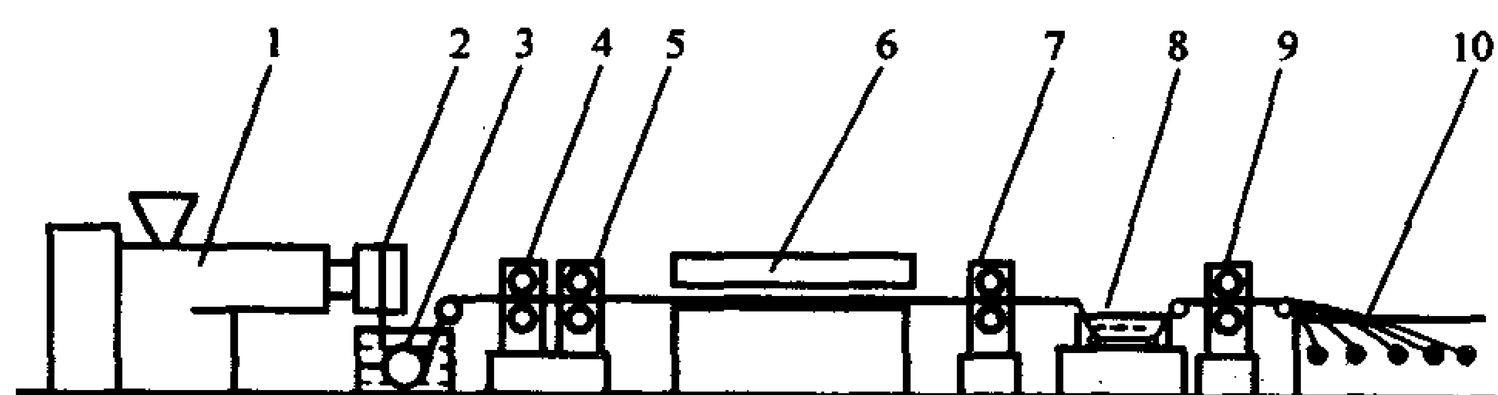


图 2.11-22　塑料编织带生产工艺流程示意图

1—挤出机；2—平膜机头；3—冷却水槽；4—分切装置；5—第一牵引装置；6—加热箱；7—第二牵引装置；8—加热器；9—第三牵引装置；10—分丝机

塑料扁丝的生产工艺流程参见图 2.11-23～图 2.11-25。

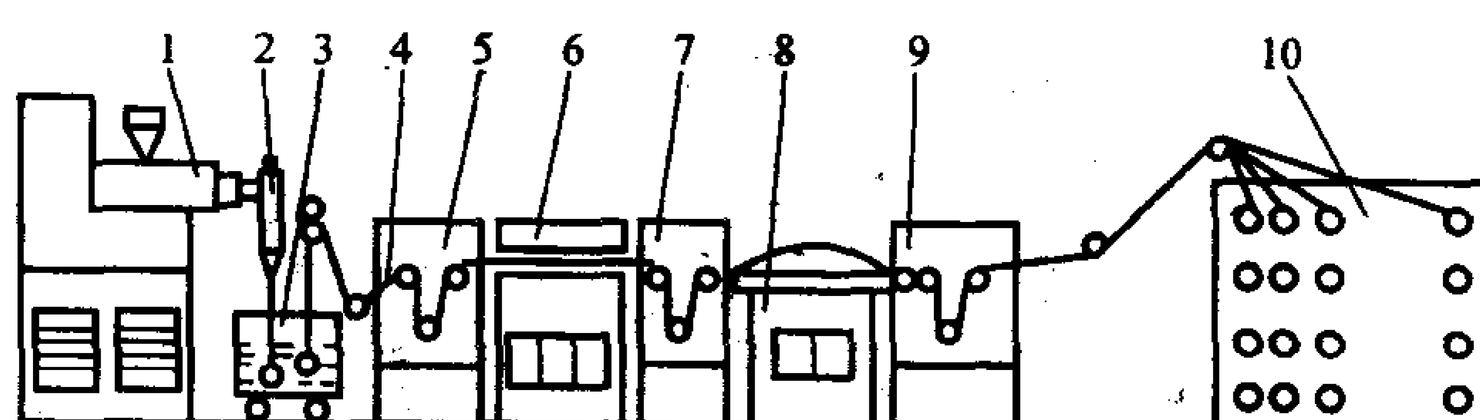


图 2.11-23　挤出平膜法生产塑料扁丝工艺流程示意图

1—挤出机；2—机头；3—冷却水槽；4—切条装置；5—第一牵引装置；6—热烘箱加热箱；7—第二牵引装置；8—热烘板加热器；9—第三牵引装置；10—分丝机

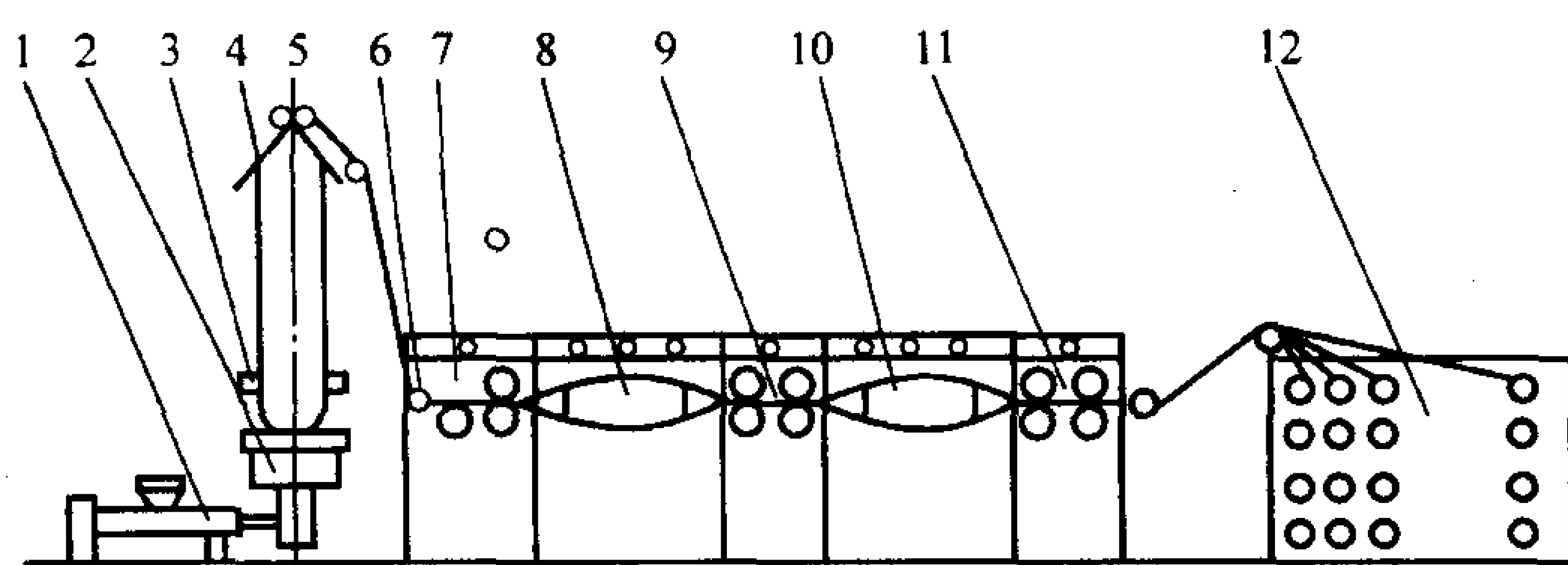


图 2.11-24 吹膜上吹法生产塑料扁丝工艺流程示意图

1—挤出机；2—机头；3—冷却风环；4—人字板；5、7—第一牵引辊；6—切条装置；8、10—弓板加热器；9—第二牵引辊；11—第三牵引辊；12—分丝机

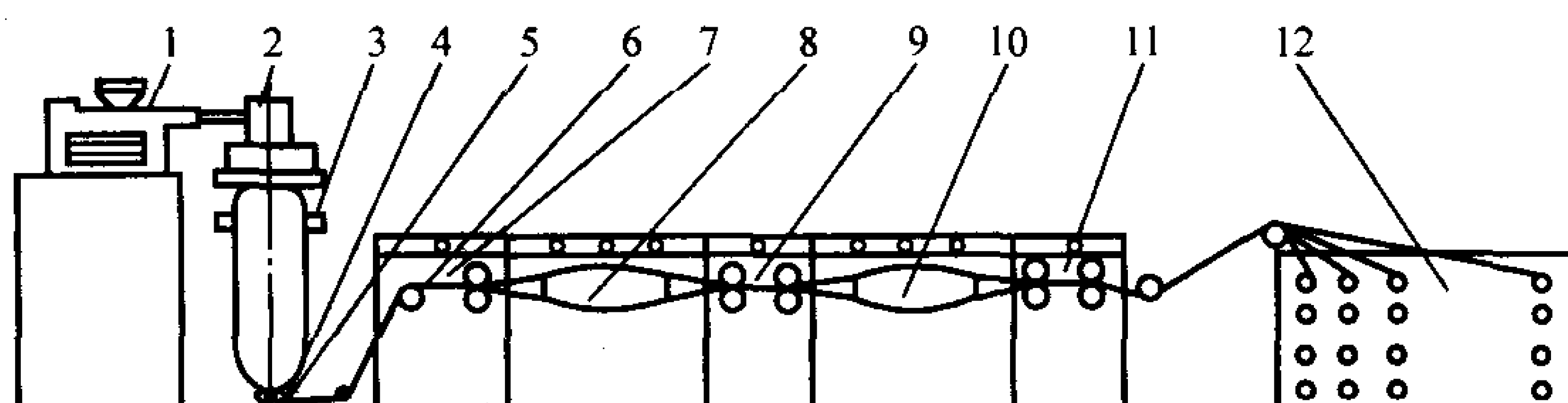


图 2.11-25 吹膜下吹法生产塑料扁丝工艺流程示意图

1—挤出机；2—机头；3—冷却风环；4—人字板；5、7—第一牵引辊；6—切条装置；8、10—弓板加热器；9—第二牵引辊；11—第三牵引辊；12—分丝机

塑料捆扎绳的生产工艺流程见图 2.11-26。

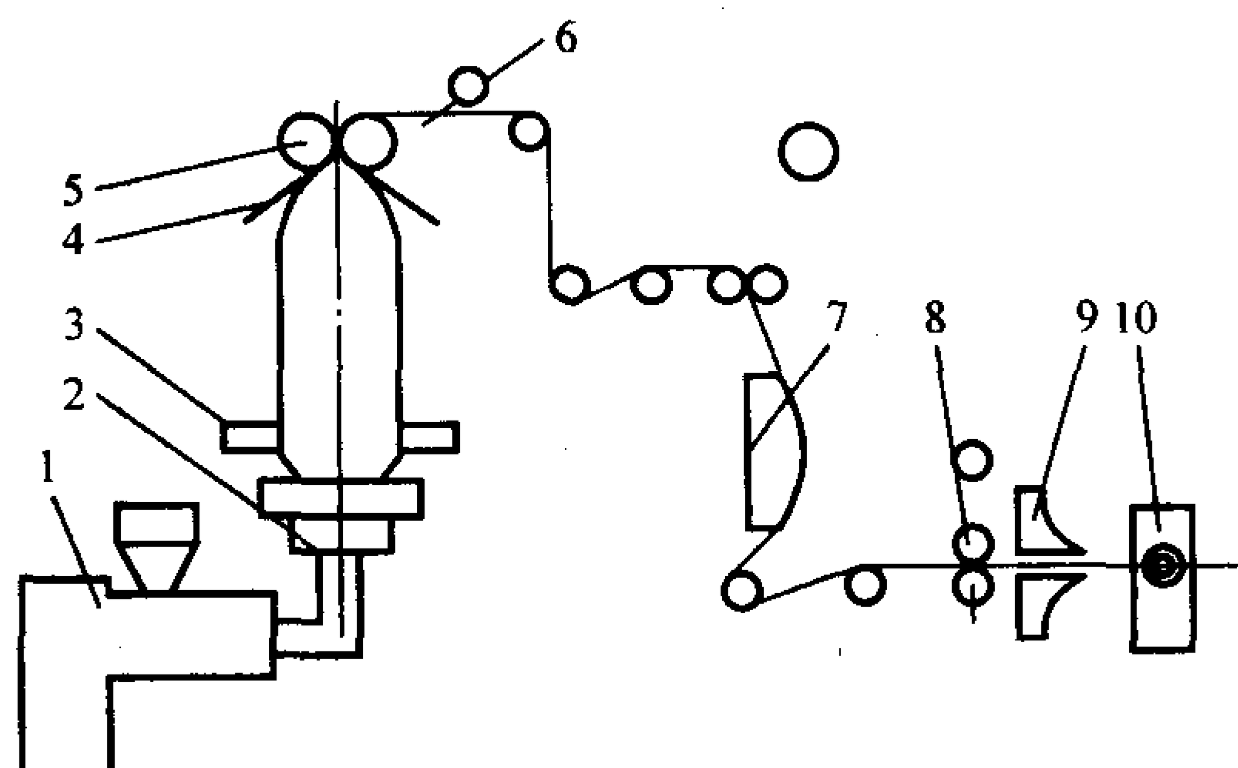


图 2.11-26 捆扎绳生产工艺流程示意图

1—挤出机；2—吹膜机头；3—风环；4—人字板；5—夹辊及牵引机；7—热拉伸辊；8—拉伸辊；9—吹 飞；10—卷取装置

(2) 生产装置

1) 挤出机　生产塑料丝和带一般用 $\phi45$ mm、$\phi65$ mm 或 $\phi90$ mm 单螺杆挤出机。长径比≥25，几何压缩比为 3～5，挤出机料筒端部设置过滤板并放置 2～3 层过滤网，网孔为 40～80 目。

2) 机头　塑料编织带和打包带所使用的机头一般为下垂式扁平机头。

塑料单丝机头如图 2.11-27 所示。机头流道直径应逐渐缩小，一般取入口直径 D/出口直径 d = (2～4)∶1。分流器扩张角为 30°～80°，分流器处流道的截面积应大于喷丝孔截面积之和。主流道末端设置了一个"瘦颈"，对物料形成了一定的阻力。喷丝板的结构参见图 2.11-28。喷丝孔的直径应根据单丝直径与拉伸比决定。HDPE 的单丝直径与喷丝孔直径的关系见表 2.11-39。增大喷丝孔直径虽可提高产量，若孔径太大则拉伸比也要随之增大，卷取速度也要相当快，以至无法进行操作。喷丝孔的孔数为 12～60 孔，对于不需要分丝的单丝，其孔数可增加到 100 孔以上。喷丝孔直径常为 0.8 mm、0.9 mm、1.0 mm (有时孔径能达 2.3 mm)。孔的平直部分的长度均要相等，否则在喷丝过程中易产生断丝或丝的粗细不均。喷丝孔的长径比为 (4～10)∶1。不同塑料的孔径包角取值不同，PE 为 60°，PP 为 20°。

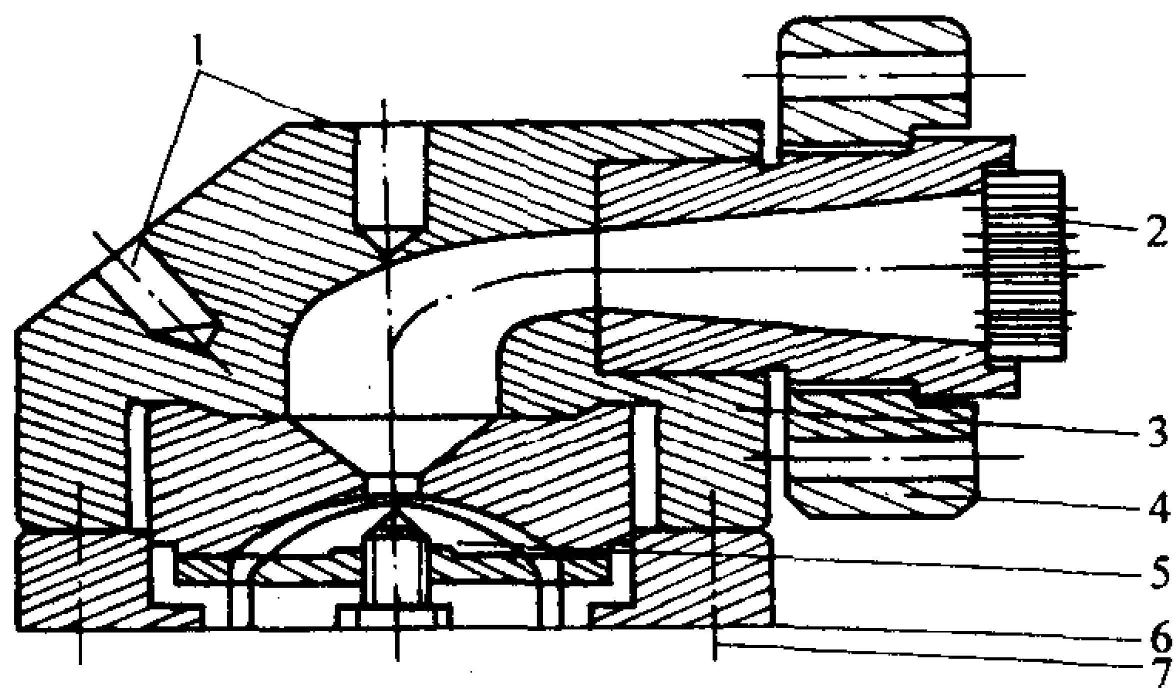


图 2.11-27 直角式单丝机头结构示意图

1—温度计插孔；2—过滤板；3—模体；4—连接法兰；5—分流器；6—喷丝板；7—锁紧螺母

表 2.11-39 HDPE 的单丝直径与喷丝孔直径的关系

mm

单丝直径		0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
喷丝板孔	LDPE	0.5	0.8	1.1	1.2	1.5	1.7
	HDPE	0.8	1.1	1.2	1.7	2.0	2.3

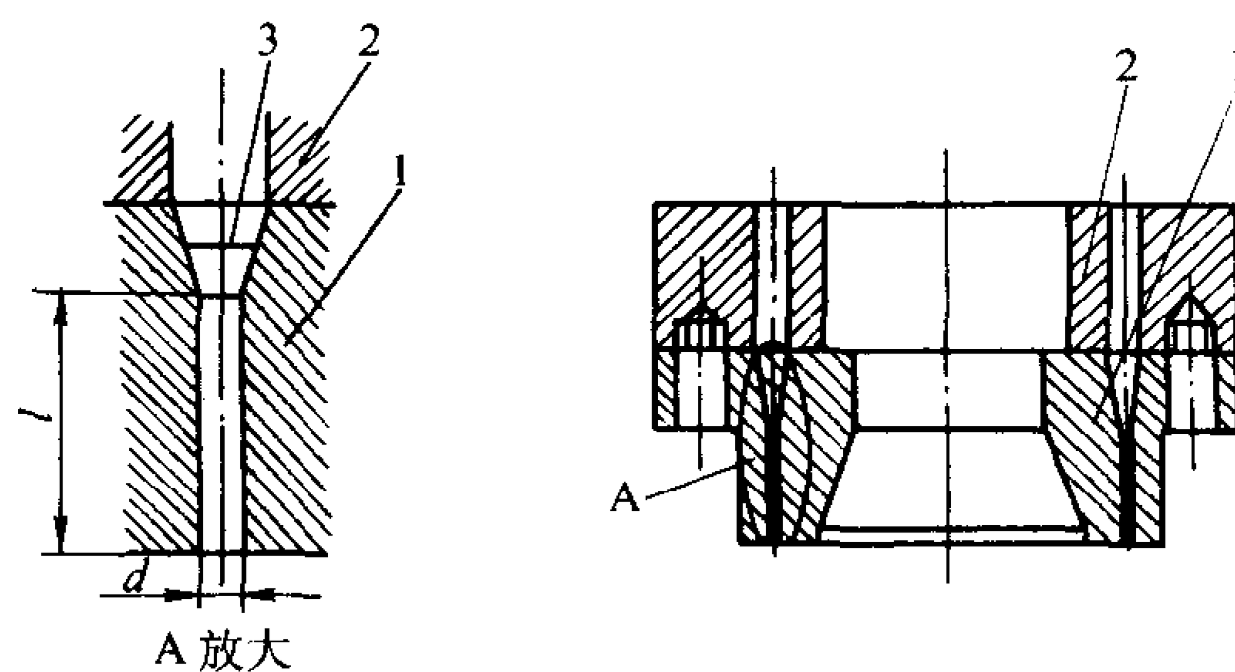


图 2.11-28 喷丝板结构示意图

1—模体；2—引入导板；3—孔径包角

扁丝生产若用吹膜法，采用吹塑薄膜机头，模唇间隙为 0.8～1.0 mm；若用平膜法，则采用支管机头，膜向下挤出。

捆扎绳采用吹塑薄膜机头。

3) 单丝、编织带、打包带或扁丝辅机

① 冷却装置　塑料单丝、编织带、打包带或扁丝所用冷却装置为冷却水箱，其结构见图 2.11-29。水箱一般长 1～2 m，深 0.8～1.0 m，单丝、编织带、打包带或扁丝在水箱内通过的长度在 1 m 以上。水箱中水面应保持一定的高度，机头出料端面到冷却水表面的距离由具体树脂确定，一般为 15～50 mm。水箱中三个滑轮固定在同一架子上，可以同时

升降。冷却水箱有蒸汽管（冬天开车时使用）和冷水管，以调节冷却水的温度为 20～50℃。溢流管位置高低可调，以控制水面高度，排水管可将水箱中热水放出。

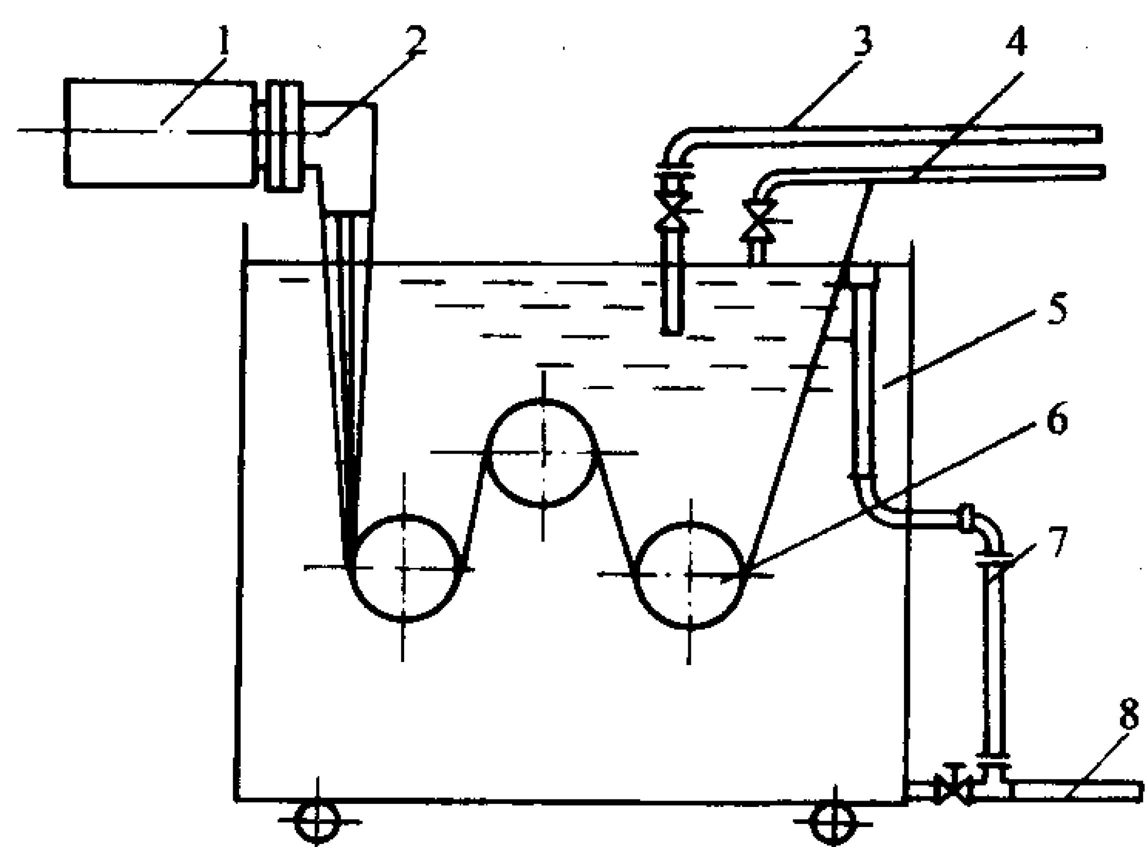


图 2.11-29 冷却水箱结构示意图

1—挤出机；2—机头；3—蒸汽管；4—冷水管；5—水箱；6—滑轮；7—溢流管；8—排水管

② 拉伸设备 塑料单丝、编织带、打包带或扁丝有两种拉伸方法：干法和湿法。干法是将经冷却定型的粗丝在热烘道中加热，使粗丝温度处于 T_g ~ T_f 之间的某一温度值，然后将粗丝拉长、拉细。湿法是在 100℃的沸水中将粗丝加热拉伸。拉伸设备主要是加热装置和拉伸装置。选用干法或湿法主要由塑料品种决定。如聚丙烯塑料的单丝、编织带、打包带和扁丝均选用干法，聚乙烯则选用湿法。

加热装置有加热水箱和辊筒加热装置两种，一般为加热水箱。加热水箱中有冷水与蒸汽水管，用蒸汽将水加热至沸腾达 98～100℃，用热水加热丝或带。热水箱长 2～3 m，保证丝或带在热水箱中有一定的停留时间。蒸汽管有无数小孔，蒸汽从小孔溢出，以保持水的沸腾温度恒定。排水管将蒸汽冷凝水排出。加热装置的热源有电阻丝加热和红外线加热两种。水箱加热广泛用于 PE、PVC、PA 等丝和带。

辊筒加热装置是由 3～5 排加热辊筒组成。辊筒用油或电加热。较粗的单丝绕在辊筒上，通过热辊对单丝加热。干法加热装置比热水箱加热成本高，主要用于热拉伸温度较高（≥130℃）的场合，如 PP 丝和带，拉伸温度为 150～160℃。

拉伸装置由 2～3 组拉伸辊筒组成，每一组包括上、下 2～5个直径为 150～250 mm 的空心钢筒。辊筒表面镀铬，其工作部分的长度为 200～250 mm，上辊为主动辊，下辊为从动辊。上辊中心线应与挤出机中心线垂直；下辊中心线与上辊中心线应有一定的角度排列，一般为 6°～12°，以免丝或带聚集。对于单丝而言，为了防止单丝打滑，可用橡胶辊压住上辊，或将单丝在辊筒上绕 5～10 圈。

拉伸辊筒一般用整流电机实现无级调速。第二组拉伸辊筒与第一组拉伸辊筒的线速度之比就是拉伸倍数（也称为拉伸比）。2～3 组拉伸辊可分别用三台电机驱动，操作时分别调速；也可以用一台电机驱动，用链将拉伸装置连接，也可用一根轴连接，固定相互之间的速比。拉伸次数可以是一次，也可以是两次，应根据具体情况而定。

③ 热处理装置 单丝、编织带、打包带或扁丝在拉伸后，为了减少制品收缩率和内应力，经过强力拉伸的单丝需进行热处理。热处理是将经拉伸后的单丝、编织带和打包带重新加热，恒温一段时间，让其有一定的收缩后，再冷却定型，使制品尺寸稳定。有时，经热处理后的制品的耐热性可能提高。例如，未经热处理的单丝在 50～60℃就开始收缩，而经过热处理后的单丝在 70℃时才开始收缩。

除聚丙烯塑料之外，其他塑料的单丝、编织带、打包带或扁丝热处理装置是由沸水浴槽及导辊组成。当单丝、编织带、打包带或扁丝经过沸水浴槽时，调节进出沸水浴槽的前后牵引辊的速度，一般进入沸水浴槽前的牵引辊速度比位于沸水浴槽之后的牵引辊速度快 1%～1.5%，方可使大分子链得到松弛，达到消除内应力的目的。

聚丙烯的单丝、编织带、打包带或扁丝热处理装置是电加热或远红外加热的烘箱。因为一般要求控制温度为 150℃左右。

④ 卷取装置 单丝、编织带、打包带或扁丝卷取装置主要有卷取筒和卷取轴。卷取筒装在卷取轴上，卷取轴由电机和传动系统驱动。为了使单丝均匀而平整地绕在卷取筒上，一般采用凸轮装置。

单丝或扁丝卷取有两种方式：单丝卷取和若干根丝合成一股卷在卷筒上。单根丝卷在一个小筒上，每筒单丝约重 1 kg；几十根单丝卷在一个大筒上，然后用分丝机分成单根丝，每绞单丝约重 250 g。卷取操作的关键是使卷取张力保持恒定，即卷取的线速度保持恒定，一般采用在卷取轴前装一个力矩电机。编织带、打包带一般采取单带卷取。

⑤ 压花辊 为了使打包带在使用过程中增加摩擦，防止打滑，需用压花辊对打包带进行压花处理。

4）扁丝和捆扎绳辅机

① 冷却装置 扁丝和捆扎绳生产中所用冷却装置与管膜法的冷却装置相同。

② 切割装置 切割装置是由一组装在刀轴上的薄刀片和切割架组成。其作用为将未拉伸的薄膜切割成宽为 3～5 mm 的窄条。刀片间的距离可调，刀轴可以转动，刃向下时便于切割薄膜。

③ 弓形加热板 扁丝和捆扎绳所用拉伸加热板为弓形曲板，弓形曲板尺寸 1 800 mm × 740 mm，弧度 GR22 mm 或 R50G mm，曲板内壁装有 200 W × 66 根均匀分布的电阻加热片，由动圈式温度控制仪控制。其长度为 2 m 左右，两端面弧长约 150 mm。板内装有电加热装置。弓形板表面覆盖一层 PTFE 膜，使扁丝与弓形板接触时不易拉断。

④ 拉伸辊筒 扁丝和捆扎绳拉伸装置为拉伸辊筒位于弓形板两边，第二牵引辊与第一牵引辊线速度之比即为拉伸倍数。牵引辊通常为上、下两个辊筒，上辊为橡胶辊，是从动辊；下辊为钢辊，表面镀铬抛光，是主动辊。牵引辊也可以用三个钢辊呈品字形排列。

⑤ 热处理设备 热处理设备是由加热弓形板和一对热处理辊组成，热处理的弓形板、辊筒与拉伸时的弓形板，辊筒相同。热处理辊筒通常称为第三拉伸辊。

⑥ 分丝架 分丝架位于卷取装置之前，将丝条分成左、右两排，每排丝条按卷取筒位置前后依次排列在分丝架上，防止丝条相互结团或拉断。

⑦ 卷取装置 卷取装置是由装在卷取轴上的卷取筒、排丝装置、张力控制装置和电机构成。卷取筒分为上、中、下三排卷取。每个卷取辊由一个力矩小电机驱动。卷取装置分左、右两排，中间为操作通道。

2.5.2 工艺控制

生产塑料丝和带选用原材料应考虑以下几点：①树脂的分子量愈高，塑料丝和带的力学性能愈高；②树脂的分子量分布愈窄，丝和带的拉伸倍数愈大。因此，塑料丝和带所用原料均选拉丝级专用牌号树脂，根据需要添加色母粒或特殊功能母粒。但是 PVC 例外，增塑型半软或软质 PVC 单丝应选 SG-3、SG-2 或 SG-1 型树脂，非增塑型硬质 PVC 单丝则选用 SG-5 型树脂。

塑料丝和带的挤出温度均比相应树脂的一般挤出温度高约 30～60℃。例如 HDPE5000S 的一般挤出时的熔体温度为 200～240℃，单丝挤出时的熔体温度为 260～300℃。再例如，塑料扁丝的挤出温度约高于相应树脂的吹膜或平膜挤出温度，以便于薄膜成形。高温挤出的主要目的是均匀塑化，

提高流动性。

冷却是生产塑料丝和带中很重要的控制环节。为了达到较大的拉伸倍数，必须将挤出机挤出的线状或膜状熔融物迅速冷却，使其形成无定形结构状态。因此一般采用强制性急冷的方法，如冷水冷却或风环冷却。冷水冷却用于挤出线条、平膜坯料生产单丝，编织带，打包带和扁丝场合，冷却水温控制在25~35℃。风环冷却用于吹膜生产扁丝和捆扎绳场合。

塑料丝和带的拉伸操作均在聚合物的高弹态下进行。因此，拉伸温度和速度的确定取决于聚合物的高弹态温区（T_m-T_g）、结晶能力和塑料丝和带的使用性能。塑料丝和带强度要求越高，拉伸倍数越大，拉伸温度控制越高，拉伸速度控制较快，或进行多次拉伸。

一些塑料丝和带在拉伸操作之后还必须进行定型热处理，以加速后结晶，消除内应力，稳定制品尺寸。热处理温度比热拉伸温度略高5~10℃，且让塑料丝处于松弛状态。

常见几种丝和带的生产工艺控制参数参见表2.11-40。

表2.11-40 几种丝和带的生产工艺控制参数

丝和带品种		挤出温度/℃		冷却水温度/℃	拉伸倍数	拉伸温度/℃	热处理温度/℃
		机身	喷丝板（口模）				
PVC	窗纱丝	90~160	160~180	空气冷却	2.5~3.5	95~100	—
	发丝	100~170	170~190	30~50	2.5~5.0	90~100	—
	绳索丝	90~160	160~180	30~40	3.5~4.5	95~100	95~105
	打包带	80~170	170~180	30~40	3.5~4.0	90~100	95~105
HDPE鱼网丝		150~270	270~290	30~40	9.0~10.0	90~100	100~110
PP	鱼网丝	150~270	260~280	20~40	8.0~10.0	100~110	105~115
	绳索丝	150~270	260~280	20~40	6.0~7.0	95~100	105~115
	捆扎绳	150~210	200~220	空气冷却	4.7~7	110~140	—
	编织带	150~210	220~230	30~50	7.0~8.0	130~150	140~160
	扁丝	160~220	220~230	30~50或空气冷却	7.0~8.0	130~150	140~160
PA	鱼网丝	200~260	240~260	20~40	4.0~4.5	90~100	90~105
	刷丝	200~260	240~260	20~40	3.5~4.0	90~100	90~105

单丝、捆扎绳和打包带生产中常见不正常现象，产生原因及对策分别参见表2.11-41~表2.11-43。

表2.11-41 单丝生产中常见不正常现象、产生原因及对策

不正常现象	产生原因	对策
单丝细度公差太大	1）喷丝板加工不合格 2）拉伸辊打滑 3）卷取张力太小	1）调换喷丝板 2）修理拉伸辊 3）调换皮带盘
单丝强度低	1）原料分子量太低 2）拉伸倍数过低或过高 3）冷水温度过高 4）拉伸温度过低 5）拉伸时间不够	1）更换原料 2）调整拉伸倍数 3）降低冷水温度 4）提高拉伸温度 5）加长拉伸水槽
单丝表面有气泡	1）原料含水量过高 2）挤出温度过高	1）原料进行干燥 2）降低挤出温度
单丝表面呈竹节状	1）喷丝孔表面不光洁 2）主机转速过快 3）过滤网层数过多 4）机头温度偏低 5）喷丝板有溢料	1）磨光喷丝孔 2）降低主机转速 3）减少过滤网层数 4）降低机头温度 5）清理喷丝板
喷丝板处断头多	1）机头温度过低 2）挤出机料筒加料处温度过高 3）原料有杂质或焦粒 4）第一导丝辊过快 5）喷丝孔不合要求	1）升高机头温度 2）开加料筒加料处冷却水 3）调换原料或过滤网 4）降低第一导丝辊速度 5）调换喷丝板

表2.11-42 捆扎绳生产中常见不正常现象、产生原因及对策

不正常现象	产生原因	对策
破膜	1）薄膜有鱼眼 2）模口筋条堵塞 3）原料湿，有杂质 4）过滤网破	1）强化塑化 2）清理模口 3）调换原料 4）更换过滤网
膜厚度不均匀	1）口模厚度不均匀 2）口模四周温度不均匀 3）风环四周风量不均匀 4）机头反压力小	1）调节口模间隙均匀 2）调节加热圈 3）调整风环四周风量 4）增加过滤网数目

续表 2.11-42

不正常现象	产生原因	对策
膜片上有皱纹	1）机头模具安装不平 2）薄膜厚度不均 3）冷却不足或不均匀 4）人字板调整不合理 5）人字板、机头、夹辊不对准 6）牵引辊松紧不一 7）夹辊压力不匀	1）调节机头模具 2）调节口模间隙 3）调节风环风量均匀 4）调整人字板使之合理 5）重新调节对准 6）调节牵引辊 7）调整夹辊压力使之均匀
断条不止	1）温度不合理 2）模具间隙不均匀 3）原料不合适 4）切刀不快 5）拉伸倍数过大 6）吹胀比过大	1）调节工艺温度 2）调节口模间隙 3）更换原料或调节拉伸倍数 4）更换切刀 5）调节拉伸倍数 6）减小吹胀比
牵引、拉伸表针摆动不停	1）减速箱连接轮有问题 2）胶辊、钢辊不圆 3）仪表出问题	1）检修减速箱 2）换胶辊、钢辊 3）检修更换仪表

表 2.11-43 打包带生产中常见不正常现象、产生原因及对策

不正常现象	产生原因	对策
拉伸后条带宽窄不均或过宽过窄	1）拉伸箱温度不适合 2）拉伸辊转动不稳或丢转 3）拉伸速度过高或过低 4）拉伸倍数过大或过小	1）调整拉伸箱温度 2）检查、修理拉伸辊 3）调节拉伸速度 4）调节拉伸倍数
条带中间有裂纹（成品带）	1）条带冷却不均匀 2）原材料有杂质 3）口模内有焦料 4）第一水箱中导辊表面有异物	1）调节冷却装置 2）换料或清理杂质 3）清理模具 4）清理导辊
条带弯曲度大（成品带）	1）各道转辊安装不水平或不平行 2）各道转辊压力不平衡 3）各辅机安装位置不成一条直线	1）调节转辊达水平位置或平行位置 2）调节各道转辊压力 3）调节辅机的安装位置成一条直线
条带压花不清晰（成品带）	1）压花辊压力过大或过小 2）上下花辊花纹不对称 3）牵伸温度低 4）定型冷却不良	1）调节压花辊压力 2）调节压花辊，使之花纹清晰 3）提高牵伸温度 4）调节冷却水温
挤出物表面粗糙	1）机头温度过高 2）物料中含有少量水分 3）原料中含有杂质	1）降低机头温度 2）干燥原料 3）换干净原料
条坯出现条纹	1）冷却水温过低 2）口模温度过低	1）提高冷却水温度 2）提高口模温度
挤出的条带有裂疤、气泡	1）原料中含水分 2）原料中带有挥发物	1）干燥原料 2）换无杂质原料
牵伸不成，易断裂	1）物料塑化不完全 2）二次加热温度过高或过低 3）牵伸比不合理 4）牵引速度太快	1）调节塑化温度 2）调节二次加热温度 3）牵伸比调至（6:1）～（7:1） 4）适当降低牵引速度
牵伸不均匀，时宽时窄	1）塑化不良 2）牵伸温度过低 3）牵引速度不稳定	1）调节塑化温度 2）提高牵伸温度 3）调节牵引速度
打包带偏斜太大	1）压花辊压力不平衡 2）定型冷却不好 3）冷却水面不稳定	1）调节压花辊压力 2）调节定型冷却水温 3）调节水面稳定

2.5.3 生产实例

1）PA 单丝　PA 单丝又称尼龙单丝。它是由挤出机将 PA 粒料熔融塑化，经喷丝板喷成单丝坯料丝，再通过热拉伸坯料丝而成。PA 单丝具有高的强韧性、耐磨性、耐化学腐蚀性，广泛用于制作鱼线、鱼网、绳索、蚊帐、医用滤血网、化工用过滤网及各种毛刷。该产品目前尚无国家或部颁标准。

PA 单丝原料应选用相对分子质量为（1.4～1.6）万，分子量分布较窄牌号的 PA9 或 PA1010 树脂。分子量过小，黏度太小，难以成形；分子量过大，断头太多。

生产 PA 单丝的工艺条件为：挤出温度 1 区 130～140℃，2 区 170～190℃，3 区 220～250℃，机头 240～260℃；冷却水温控制约 30℃，喷丝板到冷却水面的距离控制在 15～40 mm；拉伸在沸水中进行，拉伸倍数为 4.5～5.5 倍，采用两次拉伸，第一次拉伸 3.5～4.0 倍，第二次拉伸 1.0～1.5 倍，第一牵引辊速度 4.5 m/min，第二牵引辊速度约 157 m/min，第三牵引辊速度约 200 m/min；为了避免单丝打滑，保证拉伸倍数，可将单丝在辊上绕 5～8 圈，且将大小辊间调成 5°～8°的角度。

2）PP 单丝　PP 单丝具有耐酸碱、吸水性小、密度小、耐磨性强、耐热性及电绝缘性好等优点，广泛用作绳索、耐高温和耐腐蚀过滤网、布等织物原料。PP 单丝参照执行 HDPE 的 GB 5664—85 标准。

生产 PP 单丝一般选用等规度较高的均聚 PP。相对分子质量约为（12～22）万，熔融指数为 2～10 g/(10 min）牌号的树脂，如 F401。

挤出 PP 单丝的螺杆压缩比为 4.0～4.5，滤网组 3～4 层组合：80 目/40 目/80 目，40 目/80 目/40 目/80 目。生产工艺控制条件：挤出温度 1 区 200～240℃，2 区 240～260℃，3 区 260～270℃，4 区 270～290℃，机头 270～290℃，喷丝板 270～300℃。冷却水温度 30～40℃，喷丝板到冷却水面的距离 15～50 mm；采用二组内加热辊筒进行干法拉伸，第一组辊筒由 5～6 对辊筒组成，辊筒内用电加热，控制辊温 140～160℃；第二组辊筒由 1～2 对辊筒组成，线速度较快，拉伸倍数 8～10 倍。热处理在热烘道中进行，热烘道长 2～4 m，烘道内温度控制在 100～120℃，第三牵引辊转速比第二牵引

辊慢 2%～5%。

3）PE 扁丝　PE 扁丝柔软，韧性好，常用于编制织物，其编织布与 PE 挤出复合的复合物粘接强度高，且 PE 编织袋及复合材料较柔软、手感好、强度高。PE 扁丝及编织物目前执行 GB8947—88 标准。

PE 扁丝选用 HDPE、MDPE 专用树脂牌号作原料，HDPE 的 MFR 为 0.5～1.0 g/(10 min)，MDPE 的 MFR 为 1.5～2.5 g/(10 min)，如 HDPE5000S，美国道化学公司生产的 DOWLEX-2037A。

生产 PE 扁丝采用单螺杆挤出机，螺杆长径比为 25，几何压缩比 3.5，带混炼头。

HDPE 扁丝生产工艺控制：HDPE 的挤出温度 1 区 160～170℃，2 区 190～210℃，3 区 230～240℃，4 区 240～250℃，机头 230～250℃；冷却水温度为 30～40℃，水面到模唇的距离为 20～40 mm；冷却水不能有湍流，用热水箱进行加热拉伸，拉伸温度 90～100℃，拉伸倍数为 8～10 倍。水浴法热处理温度 98～100℃，热板法的弓形加热表面温度为 80～95℃。

MDPE 扁丝生产工艺控制：MDPE 的挤出温度 1 区 150～160℃，2 区 180～200℃，3 区 220～230℃，4 区 230～240℃，机头 230～240℃；冷却水温度为 30～40℃，水面到模唇的距离为 20～40 mm；用弓形板加热拉伸，弓形板表面的温度为：前段为 100～120℃、中段为 100～110℃、后段温度为 90～95℃。拉伸倍数为 7.5～8.0 倍。热板法的弓形加热表面温度为 80～100℃。

4）PP 编织带　聚丙烯编织带是用单螺杆挤出机将聚丙烯原料熔融塑化，经 T 形机头挤成平膜，切成一定宽度的窄带，将窄带加热拉伸所得的高强度、低伸长率扁带。聚丙烯编织带具有优良的耐酸碱性、耐热性，且加工方便，广泛用来编织各种包装袋，如化肥、砂石、化工原料等产品的包装袋。该产品质量执行原轻工部 SG213—80 标准。

生产聚丙烯编织带的原料选用拉伸级聚丙烯，熔体指数 1.5～5.0 g/(10 min)。根据制品使用性能要求，在成形前可适量加入色母料着色，或 10% 聚乙烯共混，提高编织带的韧性、柔软性、光滑性和耐候性。

生产聚丙烯编织带工艺控制参见表 2.11-44。切条时，刀轴上应套上特制垫圈，垫圈厚度正好为窄条宽度，每两块垫圈之间夹入一把锋利的薄刀片，将所有的垫圈用两个螺帽拧紧。

表 2.11-44　聚丙烯编织带工艺控制参数

项目		挤出温度/℃	冷却/℃	热拉伸	热处理
料筒	1 区	150～170	水温 30～50℃，口模端面离水面 15～50 mm，水流不能呈湍流，水面不能有波纹	拉伸温度 140～160℃，拉伸倍数 7～8	热处理温度 145～170℃，第三牵引辊速度比第二牵引辊慢 3%～5%
	2 区	180～190			
	3 区	200～220			
	4 区	210～230			
机颈		220～230			
口模		210～230			

5）PP 打包带　打包带和塑料捆扎绳是常见的塑料包装材料，可以大量地代替纸绳、草绳、金属丝和金属带。其中 PP 打包带具有色泽鲜艳、美观、质轻、比强度大、耐酸碱和浸水后不降低强度等优点，广泛应用于日用百货、纺织、服装、电讯仪表、书籍、邮政及出口产品的包装，是目前塑料打包带中性能最优良、用量最大的品种。PP 打包带质量检测执行 SG234—81 标准。

生产 PP 打包带一般选用强度高的拉伸级均聚聚丙烯树脂，根据产品要求，可加入适当的抗氧剂、填充剂、着色剂进行改性。改性方法是先将聚丙烯粉与改性助剂按一定配比混合，再经挤出共混造粒，得到改性 PP 母粒。最后将 20%～40%改性 PP 母粒直接与 PP 掺和，生产 PP 打包带。

PP 打包带生产工艺流程见图 2.11-30。

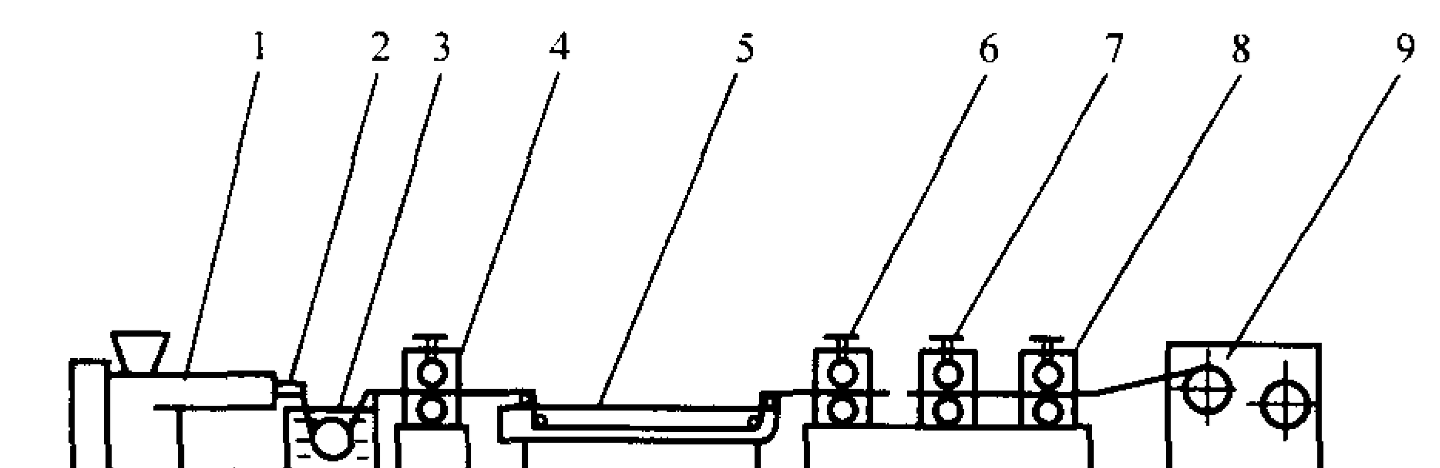


图 2.11-30　PP 打包带生产工艺流程图

1—挤出机；2—下垂式扁平机头；3—冷却水槽；4—第一牵引辊；5—热拉伸水槽；6—第二牵引辊；7—压花辊；8—第三牵引辊；9—卷取辅机

生产工艺控制要求：挤出温度为 1 区 150～170℃，2 区 170～190℃，3 区 190～220℃，机颈 210～220℃，口模 220～230℃；冷却温度 < 30℃，口模距水面 15～45 mm，用溢流式水槽保证水位和水温恒定；拉伸温度 130～140℃，可用电加热或远红外加热的加热箱。拉伸倍数 7～13 倍，拉伸后的条带需进入恒温箱进行热处理，恒温箱温度控制约 100℃。

拉伸后的打包带经过两个并列的带花纹（如菱形）的压辊压花。压花温度 75℃左右，压花辊间应有足够的压力，压花后的条带需再用水进行冷却，水温控制在 18℃左右。

2.6　吹塑薄膜

2.6.1　工艺流程及装置

1）工艺流程　吹塑薄膜生产工艺流程如图 2.11-31。

吹膜用原料⟶单螺杆挤出机熔融塑化⟶经机头挤出熔融管状型坯⟶吹胀管坯⟶膜泡冷却定型⟶膜泡折叠夹紧⟶牵引⟶双层薄膜卷取⟶薄膜制品⟶检验合格入库

图 2.11-31　吹塑薄膜生产工艺流程示意图

吹塑薄膜生产工艺分为上吹法、平吹法和下吹法三种。这三种方法分别参见图 2.11-32～图 2.11-34。三种吹塑工艺应根据产品规格、使用原料、生产条件和质量要求等因素确定。一般大、中折径尺寸的结晶度较小的吹塑薄膜均用上吹法，小折径（600 mm 以下）尺寸的结晶度较小的吹塑薄膜常用平吹法，结晶度较高、熔体指数较小的塑料吹塑薄膜（如 PP、PA）却选用下吹法。

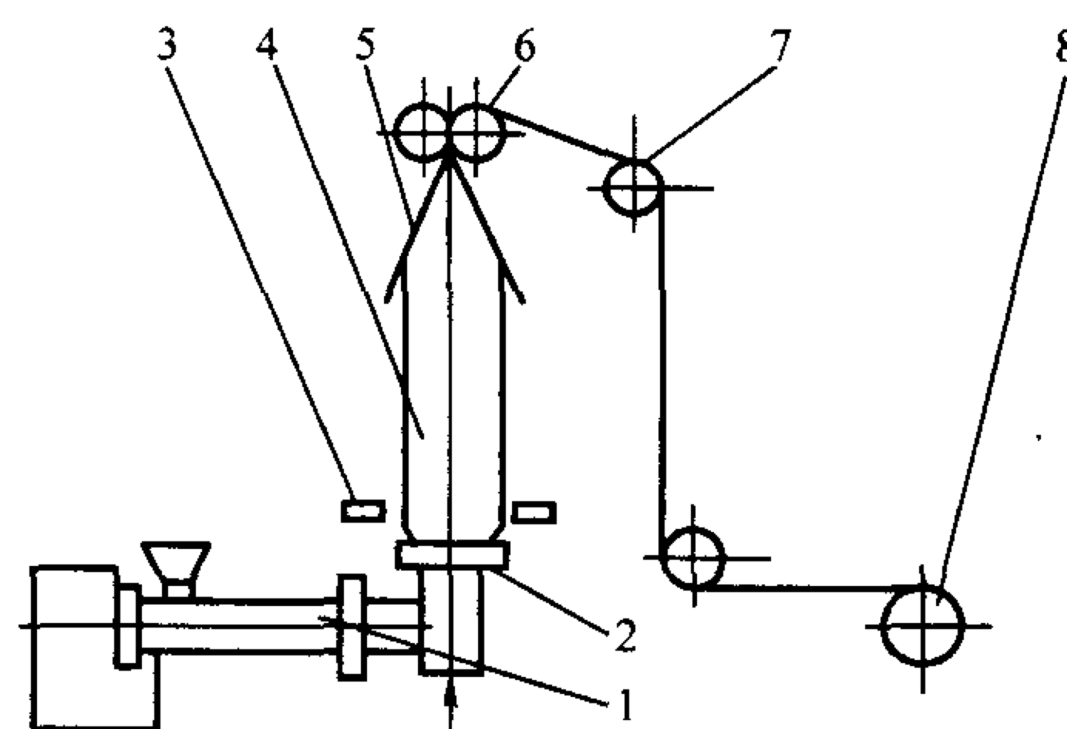


图 2.11-32　上吹法吹膜工艺流程示意图

1—挤出机；2—机头；3—风环；4—膜管；5—人字板；6—牵引辊；7—导向辊；8—收卷装置

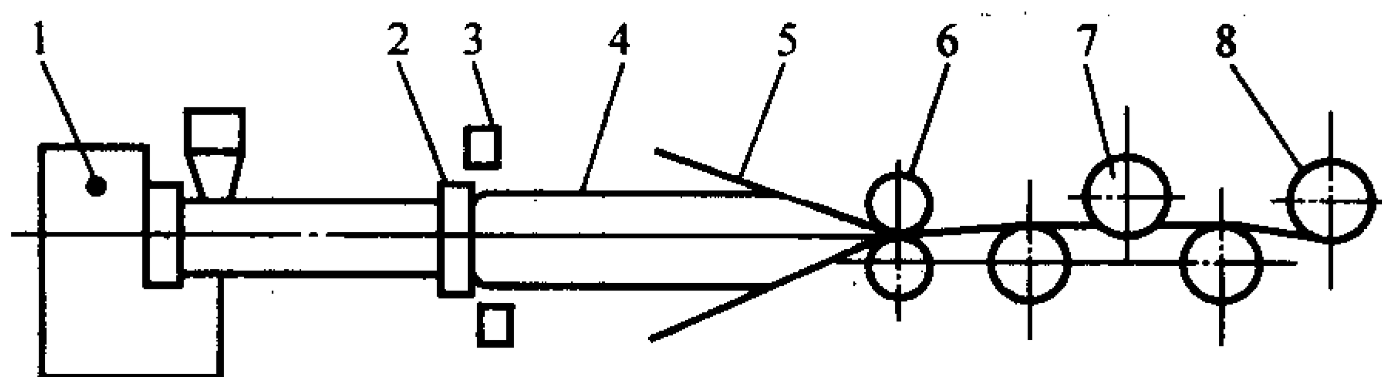


图 2.11-33 平吹法吹膜工艺流程示意图
1—挤出机；2—机头；3—风环；4—膜管；5—人字板；
6—牵引辊；7—导向辊；8—收卷装置

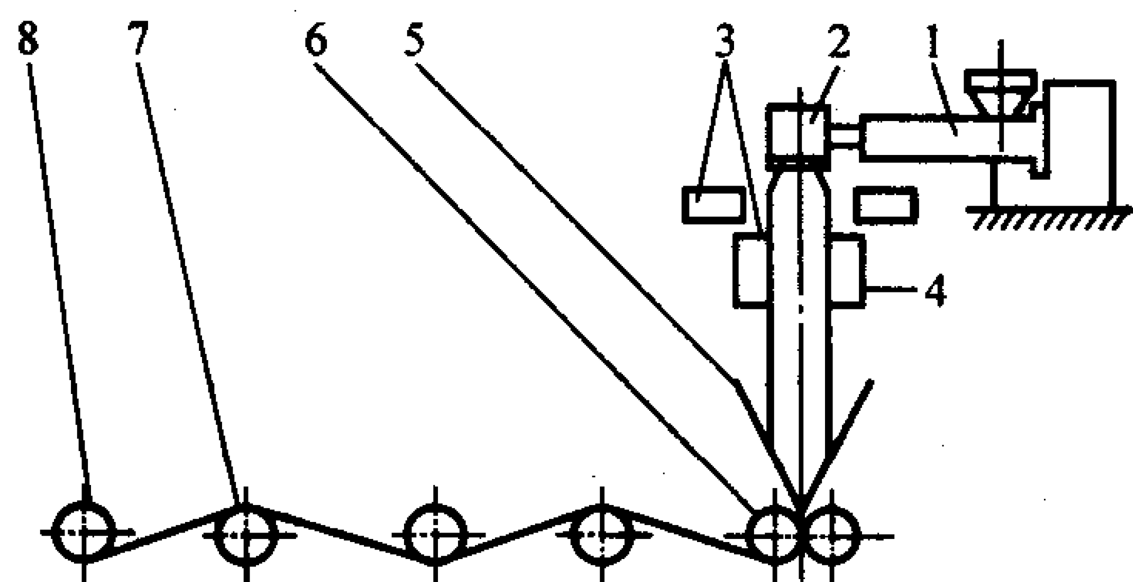


图 2.11-34 下吹法吹膜工艺流程示意图
1—挤出机；2—机头；3—风环；4—膜管；5—人字板；
6—牵引辊；7—导向辊；8—收卷装置

2）生产装置　吹膜一般采用单螺杆挤出机，螺杆长径比≥25，可选用普通螺杆或新型螺杆。

2.6.2 工艺控制

吹塑薄膜所用原料品种有 LDPE、LLDPE、HDPE、iPP、cPP、RPVC、SPVC、PMMA、PS、PVDC、离子型聚合物和 PA 等。一般选用吹膜级专用牌号树脂，根据使用性能要求，选择树脂的相对分子质量大小及其分布以及添加剂种类和用量。例如，重包装膜包装的质量大，要求薄膜强度高、断裂伸长度大、薄膜厚度也较大，故应选用熔体指数〔MFR = 0.1 ~ 2 g/(10 min)〕较小的树脂，而一般包装膜则应选用 MFR 较大的树脂。典型的 RPVC 和 SPVC 吹塑薄膜配方分别参见表 2.11-45 和表 2.11-46。

表 2.11-45 RPVC 吹塑薄膜参考配方　份

原料组成	配比	原料组成	配比
PVC（SG-6）	100	有机助稳定剂	0.5 ~ 1.0
MBS	5 ~ 10	润滑剂	1 ~ 2
加工改性剂	1 ~ 3	着色剂	适量
硫醇锡类稳定剂	2 ~ 4		

表 2.11-46 SPVC 吹塑薄膜典型配方　份

原料组成 \ 用途	农业用	工业用	原料组成 \ 用途	农业用	工业用
PVC（SG-2，3）	100	100	碱式硫酸铅	—	1.5
邻苯二甲酸二辛酯	22	22	碱式亚磷酸铅	—	1.0
邻苯二甲酸二丁酯	10	10	硬脂酸钡	1.8	1.5
癸二酸二辛酯	6	3	硬脂酸镉	0.6	—
环氧大豆油	4	—	二月桂酸二丁基锡	0.5	—
石油磺酸苯酯	—	4	石蜡	0.2	0.5

几种塑料吹塑薄膜的挤出温度参见表 2.11-47。由表 2.11-47 可见，温度设定一般为自挤出机料筒加料段到口模，温度逐渐上升。

表 2.11-47 几种塑料吹塑薄膜的挤出温度　℃

原料名称 \ 加热部位	挤出机料筒			机颈	口模
LDPE	90 ~ 100	120 ~ 140	140 ~ 160	140 ~ 160	140 ~ 160
HDPE	130 ~ 150	150 ~ 170	170 ~ 190	180 ~ 190	190 ~ 200
LLDPE	120 ~ 140	170 ~ 180	180 ~ 200	190 ~ 200	200 ~ 210
PP	150 ~ 170	170 ~ 190	190 ~ 210	210 ~ 220	200 ~ 210
RPVC	150 ~ 160	160 ~ 170	170 ~ 180	175 ~ 190	190 ~ 200
SPVC	150 ~ 160	170 ~ 180	170 ~ 180	170 ~ 180	175 ~ 185

当熔融物料从机头口模被挤出后形成管坯，应立即吹胀，从理论上讲，应控制吹胀比和牵引比相同，以保证薄膜纵横向上的力学性能相等。但是，在实际生产过程中常用同一规格的机头口模，靠调节吹胀比与牵伸比来制得不同折径、不同厚度的薄膜，因此很难得到纵横向力学性能相等的薄膜。一般控制吹胀比为 1.5 ~ 3，牵伸比为 3 ~ 7。

当薄膜从机头口模挤出吹胀后，应立即进行冷却，冷却一般采用普通风环，若薄膜较厚，为了提高冷却速度，可采取双风口负压风环。风口负压风环可使冷却效率提高约 25%。冷却效果好坏可由膜泡冻结线高低来判断。

冻结线是指口模到膜泡已定型处的距离。冻结线适中，则冷却适中，薄膜冷却均匀，表面光滑，薄膜质量好。冻结线过高，则冷却缓慢，冷却时间长，结晶度增加，透明度下降，开口性下降，纵向取向增加。冻结线过低，则冷却过急，冷却时间短，薄膜易产生内应力，薄膜发脆，横向取向增加，表面粗糙。

在吹膜生产中，可采用以下方法调节薄膜厚度：①采用旋转式机头；②调整口模与芯模环形缝隙，使各处均匀一致；③调节冷却风环的位置、风量、开度，以稳定薄膜冻结线适度和薄膜厚度均匀；④局部不均匀时，偏厚处可减小供风量，使薄膜径向厚度均匀。

吹塑薄膜生产中常见问题、产生原因及解决方法见表 2.11-48。

2.6.3 生产实例

1）大棚用 PE 薄膜　大棚膜是指用于农业大棚的折径 2 m 以上的宽幅薄膜。大棚膜主要用于蔬菜大棚，代替玻璃作保温室。大棚膜品种有普通大棚膜、增强大棚膜、长寿大棚膜和长寿无滴大棚膜等。大棚膜一般用 PE 作为原料。普通大棚膜质量应符合国家标准 GB 4455—84。其他各类特殊大棚膜执行地方标准。

普通大棚膜用薄膜级 LDPE。增强大棚膜采用 50% ~ 70% LDPE 与 50% ~ 25% LLDPE 混合料。长寿大棚膜按增强大棚膜的配比再加入 0.3 ~ 0.5 份防老剂、0.1 ~ 0.2 份抗氧剂和适量的白油。无滴长寿大棚膜在长寿大棚膜的基础上，加入适量的表面活性剂母料。

生产大棚膜的工艺流程与普通聚乙烯膜相同。吹膜前首先进行配料，以长寿大棚膜为例，先将 LDPE 和 LLDPE 按比例称量，放入混合器，加入白油，搅拌，待白油均匀地粘在树脂表面上后加入防老剂及抗氧剂，继续搅拌至防老剂和抗氧剂均匀地黏附在 PE 颗粒上为止。也可在树脂中直接拌入定量的长寿母料。

表 2.11-48 吹塑薄膜生产中常见问题、产生原因及解决方法

常见问题	产生原因	解决方法
厚度不均匀	1) 机头设计不合理 2) 芯模"偏中"变形 3) 机头四周温度不均匀 4) 吹胀比太大 5) 冷却不均匀 6) 压缩空气不稳定	1) 改进机头工艺参数 2) 调换芯模 3) 检修机头加热圈 4) 减小吹胀比 5) 调整冷却装置工艺参数 6) 检修空气压缩机
薄膜褶皱	1) 机头安装不平 2) 薄膜厚度不均匀 3) 冷却不够或不均匀 4) 人字板、牵引与机头未对中 5) 人字板角度太大 6) 牵引辊松紧不一 7) 卷取装置张力不恒定	1) 校正机头水平 2) 调整薄膜厚度均匀性 3) 调整冷却装置或降低速度 4) 对准中心线 5) 减小人字板角度 6) 调节牵引辊 7) 调节卷取张力
薄膜表面发花	1) 机身或口模温度过低 2) 螺杆转速太快 3) 螺杆温度过高或过低 4) 配方不合理	1) 适当升高机身或口模温度 2) 适当降低螺杆转速 3) 调节螺杆冷却介质流量 4) 改进配方
薄膜有白点或焦点	1) 原料中有杂质 2) 过滤网破裂 3) 树脂分解 4) 混料不均匀	1) 原料过筛 2) 更换过滤网 3) 清理机头 4) 严格控制捏合、塑炼工艺
管泡歪斜	1) 机身、口模温度过高 2) 连接器温度过高 3) 厚薄不均匀	1) 适当降低机身或口模温度 2) 适当降低连接器温度 3) 调整薄膜厚度
拼缝线痕迹明显	1) 机头或连接器温度过高 2) 机头设计不合理 3) 芯棒分流处料分解	1) 适当降温 2) 修改机头 3) 修改芯棒分流器形状
薄膜黏着即开口性差	1) 冷却不够 2) 牵引速度过快 3) 配方不合理	1) 加强冷却 2) 降低牵引速度 3) 改进配方
拉不上牵引	1) 机头温度过高或过低 2) 单边厚度相差大 3) 牵引太快 4) 熔料中有杂质	1) 调整机头温度 2) 调整单边厚度 3) 降低牵引速度 4) 更换过滤网，清理机头
透明度差	1) 机身或机头温度过低 2) 冷却不够	1) 适当升温 2) 加强冷却
薄膜有气泡	原料潮湿	烘干原料
表面有晶点	1) 原料聚合度不均匀 2) 挤出机操作温度不适 3) 螺杆的塑化质量差	1) 选择合适的原料 2) 提高挤出机温度 3) 改造或更换螺杆
拉伸时断膜	1) 薄膜上有晶点、脏料 2) 薄膜厚薄不均 3) 预热辊温度不适，轴向分布不均 4) 拉伸辊温度不适，轴向分布不均	1) 选择合适的原料，更换过滤网，清理机头 2) 改进机头工艺参数，调换芯模 3) 预热辊应逐级升温，清积碳，使油路畅通 4) 选择合适的拉伸温度，清积碳，使油路畅通
薄膜有纵向条纹	1) 横向取向度低 2) 厚度不均 3) 膜面存有伤痕	1) 提高冻结线 2) 改进机头工艺参数，调换芯模，检修机头加热圈，减小吹胀比，调整冷却装置工艺参数，检修空气压缩机 3) 检查口模
薄膜强度不够	1) 吹胀比不当 2) 冻结线偏低 3) 牵引速度慢 4) 树脂相对分子质量太小	1) 吹胀比调至 1) 5～3 2) 降低冷却风量 3) 提高牵引速度 4) 更换树脂牌号
薄膜边缘松弛	1) 冻结线至夹辊距离短 2) 人字板夹角不合理	1) 增加辅机高度 2) 调整人字板夹角

吹塑成形工艺与普通聚乙烯膜相同。生产折径 2 m 的大棚膜一般采用 ϕ90 mm 的新型螺杆，风环直径 0.7 m；生产折径 4 m 的大棚膜一般采用 ϕ150 mm 的新型螺杆，风环直径 1.4 m。机头一般用螺旋式机头或用莲花瓣式机头。后者机头重量轻，流道多，薄膜上会有多条熔合缝。

2）PVC 玻璃纸　PVC 玻璃纸即硬质聚氯乙烯的超薄透明薄膜，厚度仅为 19 μm。该产品具有透明性高、坚挺、强度高、扭结稳定、气密性优异、安全卫生和保鲜保香等优点，广泛用于糖果扭结包装、香烟及其他食品的外包装等。该产品尚无国家和部颁标准，各单位执行地方企业标准。

PVC 玻璃纸典型配方参见表 2.11-46。其生产工艺流程如图 2.11-35 所示。

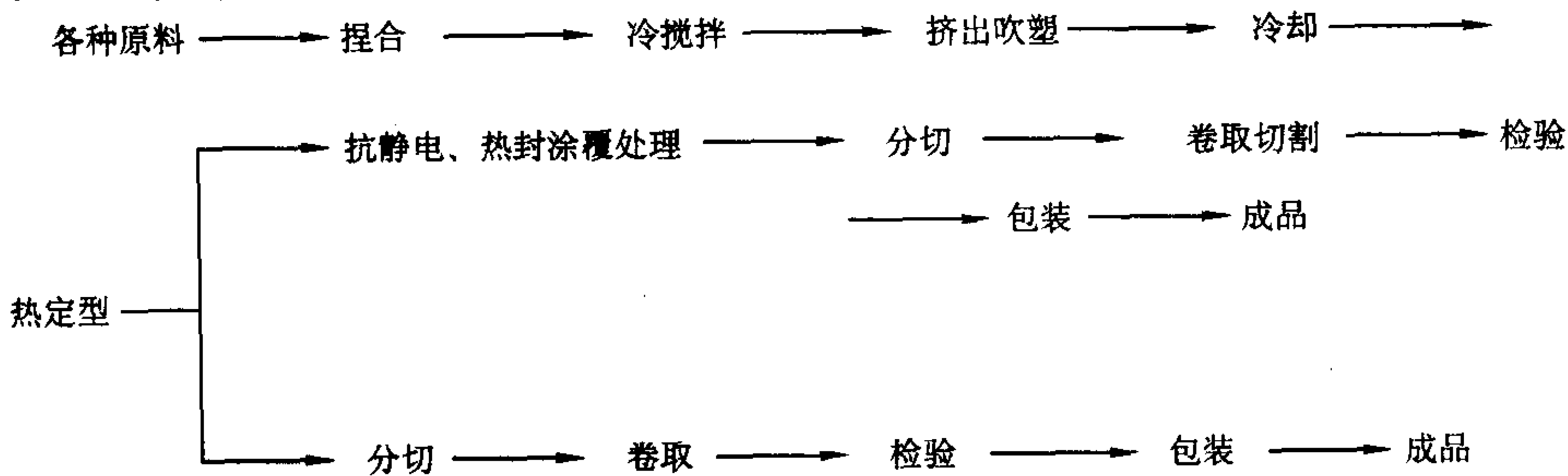


图 2.11-35　PVC 玻璃纸生产工艺流程图

该工艺采用单螺杆挤出机，直接挤出粉料，吹塑成形。PVC玻璃纸可以经过抗静电、热封涂覆处理，也可直接分切卷取作成品使用。捏合条件：时间5～8 min，温度102℃左右，物料捏合好后放入冷却器进行冷却，直至物料温度降到40～50℃。

挤出吹塑方法与普通吹膜相似，挤出机料筒温度160～180℃，机颈180～190℃，口模190～210℃，薄膜吹胀比为2～3，牵引速度10～30 m/min。为了使膜卷表面平整，在薄膜剖开后采用中心卷取装置卷取。

抗静电、热封涂覆处理是专门为香烟自动化热封包装而设。热封涂覆处理剂一般为氯乙烯和醋酸乙烯的共聚物，其作用是降低PVC玻璃纸的热封温度。

生产PVC玻璃纸的部分企业：北京塑料六厂，大连塑料五厂，锦西化工厂，福州佳通第一塑料有限公司，上海薄膜厂，福建省厦门齐鲁塑料包装材料厂，成都华明玻璃纸股份有限公司。

3）iPP薄膜　均聚聚丙烯（iPP）膜具有相对密度小、机械强度大、薄膜手感好、透明性和耐热性好等许多优异的性能，广泛应用于衣物、食品和各类日用品包装，以及与其他材料复合制成蒸煮袋。iPP薄膜质量检测执行原轻工业部部颁标准SG354—84。

iPP吹塑包装薄膜原料应选用薄膜级的专用树脂牌号，MFR约为6～11 g/(10 min)。薄膜级的专用树脂中有普通型、耐寒型等牌号供选择。

iPP是结晶型的高聚物，在挤出机中熔融之后，晶态结构全部消失，但是在挤出管坯的吹胀过程中，聚合物的结晶会阻碍管坯的塑性变形，难以形成膜泡。因此在生产iPP薄膜中，必须对挤出管坯进行强制骤冷，从而得到结晶度低，薄膜透明度高、物理力学性能好、手感好的薄膜。通常采用下吹法溢流式冷却水套冷却工艺进行生产。

iPP薄膜生产工艺流程如图2.11-36所示。

原料⟶单螺杆挤出机熔融塑化⟶挤出管坯⟶吹胀成形⟶风环冷却⟶水环冷却⟶人字板夹平⟶牵引⟶干燥⟶卷取⟶切割⟶检验包装⟶成品

图2.11-36　IPP薄膜生产工艺流程图

MFR较小，挤出温度应较高。吹胀比控制在1～2范围内，最高不超过2.5。取采用风环和溢流式冷却水套串联冷却，冷却风环使膜管稳定，冷却水套冷却急骤。冷却水套与膜管直径相同。进出水流向与挤出方向相反。冷却水温以15～25℃为宜。在一定的水温下，增加水的流量可相应提高冷却效果，水量过大会对薄膜造成过度冷却，使薄膜脆性增加。冷却水套与机头距离一般为250～300 mm。

薄膜经水冷却后需除水干燥，干燥温度为40～50℃。

2.7　挤出流延法双轴拉伸薄膜

挤出流延法双向拉伸塑料薄膜是由挤出机将塑料原料熔融塑化，通过狭缝式机头挤出熔体片，浇注到冷却辊筒上，然后经加热、拉伸、定型、卷取等工序而形成。双向拉伸薄膜当其在纵、横两个方向的物理力学性能基本相同时，又称为平衡膜；当其一个方向的机械强度高于另一个方向，呈现各向异性时，又称为强化膜或半强化膜。由于双向拉伸塑料薄膜受热时，分子取向松弛，薄膜发生收缩，故又称为热收缩薄膜。挤出流延法双向拉伸薄膜的抗拉强度、冲击强度、拉伸弹性模量、撕裂强度、疲劳弯曲性和表面光泽度等性能指标都比未拉伸的相应薄膜明显高，并且其耐热性、耐寒性、透明性、光泽、透气性、防湿性、电绝缘性、厚度均匀性和尺寸稳定性等性能均有改善。目前，用挤出流延法生产的双向拉伸薄膜有：BOPP、BOPET、BOPA、BOPS、BOPVC、BOCIPE（辐射交联聚乙烯）、B（）PVDC（聚偏二氯乙烯共聚物）、BOPVA（聚乙烯醇）等。

2.7.1　工艺流程及装置

（1）工艺流程

挤出流延法双向拉伸薄膜生产工艺按拉伸工艺分为一步法（纵横向同时拉伸法）和两步法（纵横向逐次拉伸法）。挤出流延法双向拉伸薄膜一步法和两步法生产工艺流程分别如图2.11-37和图2.11-38。一步法用于不能使用两步法工艺的薄膜，如PA6、PVAL薄膜，并且可以生产厚度为0.5～1.5 μm的薄膜。

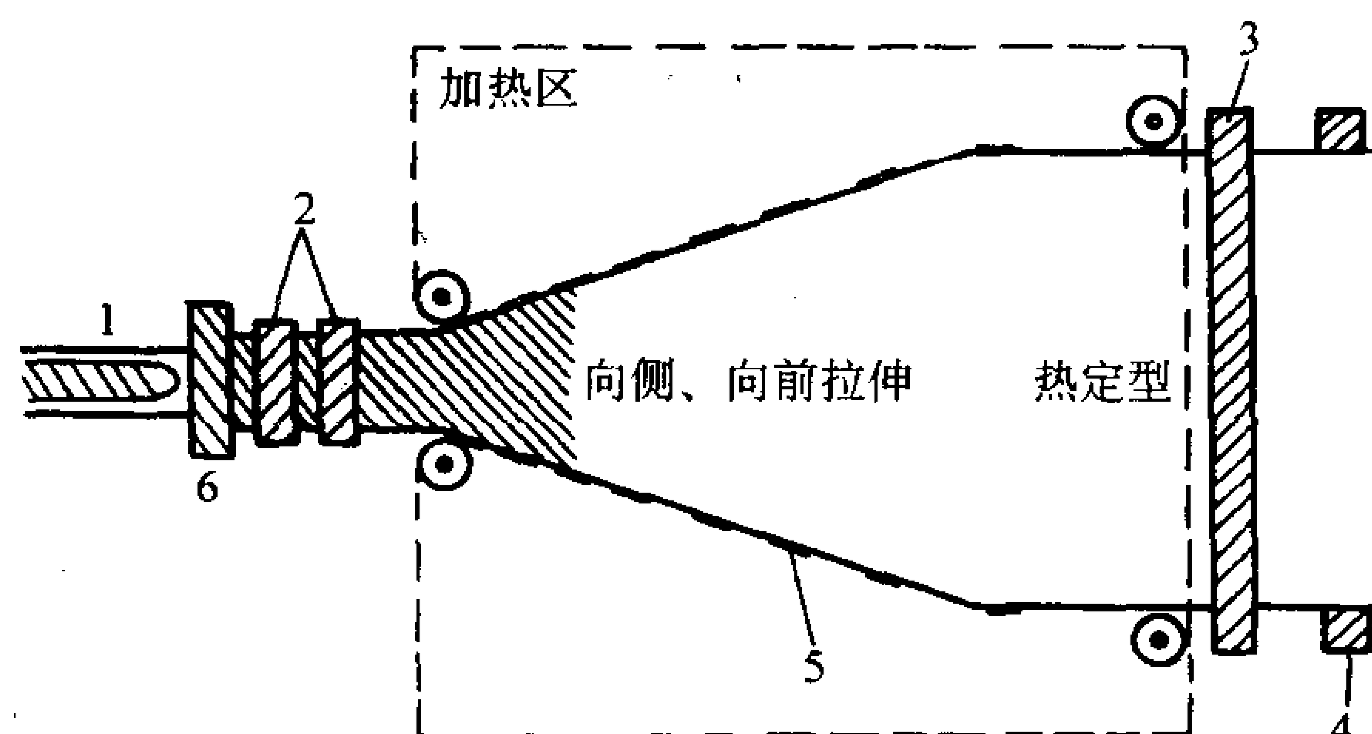


图2.11-37　挤出流延法双向拉伸薄膜一步法生产工艺流程图

1—挤出机；2—流延辊；3—冷却辊；4—卷取；
5—加速展幅机压板；6—模头

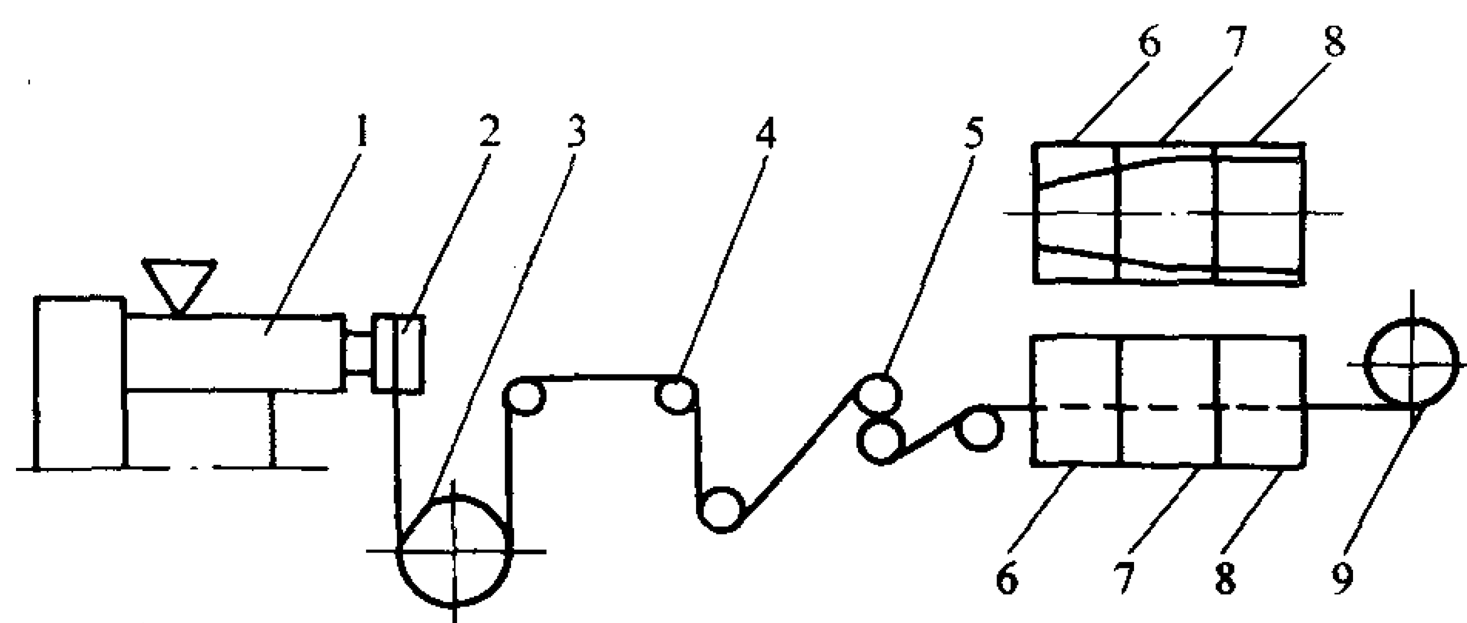


图2.11-38　挤出流延法双向拉伸薄膜两步法生产工艺流程图

1—挤出机；2—T形机头；3—冷却辊；4—预热辊；
5—纵向拉伸辊；6—横向拉伸预热辊；7—拉伸区；
8—热定型区；9—卷取

（2）生产装置

1）挤出机　挤出流延法双向拉伸薄膜一般采用单螺杆挤出机，螺杆多采用混炼结构，长径比为25～33，压缩比为4。由于挤出流延法双向拉伸薄膜是高速化生产，因此，挤出机规格至少选择 ϕ90 mm，薄膜规格较大时也可用 ϕ200 mm 的挤出机。挤出机必须安装在可以移动的机座上，其移动方向与生产设备的中心线一致。

2）机头　生产挤出流延法双向拉伸薄膜的机头设计的关键是使物料在整个机头宽度上的流速相等，从而获得厚度均匀、表面平整的薄膜，因而一般为扁平机头，模口形状为狭缝式。按结构特点，目前常用的扁平机头结构形式有衣架式、支管式和分配螺杆式。

衣架式机头，如图2.11-39所示，采用衣架形的斜形流道，弥补了薄膜中间和两端厚度不均匀的问题，通过各阻流区和阻流块可以调节物料流速、使横向流速趋于一致。

支管式机头内有与模唇口平行的圆筒形（管状）槽，起分配料流及稳定料流的作用，可通过调整唇口间隙来控制薄膜的厚度。支管式机头可分为：一端供料直支管机头、中间供料直支管机头（参见图2.11-40）、中间供料弯支管机头。

分配螺杆式机头，如图2.11-41所示，相当于在支管式机头内放了一根螺杆，螺杆靠单独的电动机带动旋转，使物

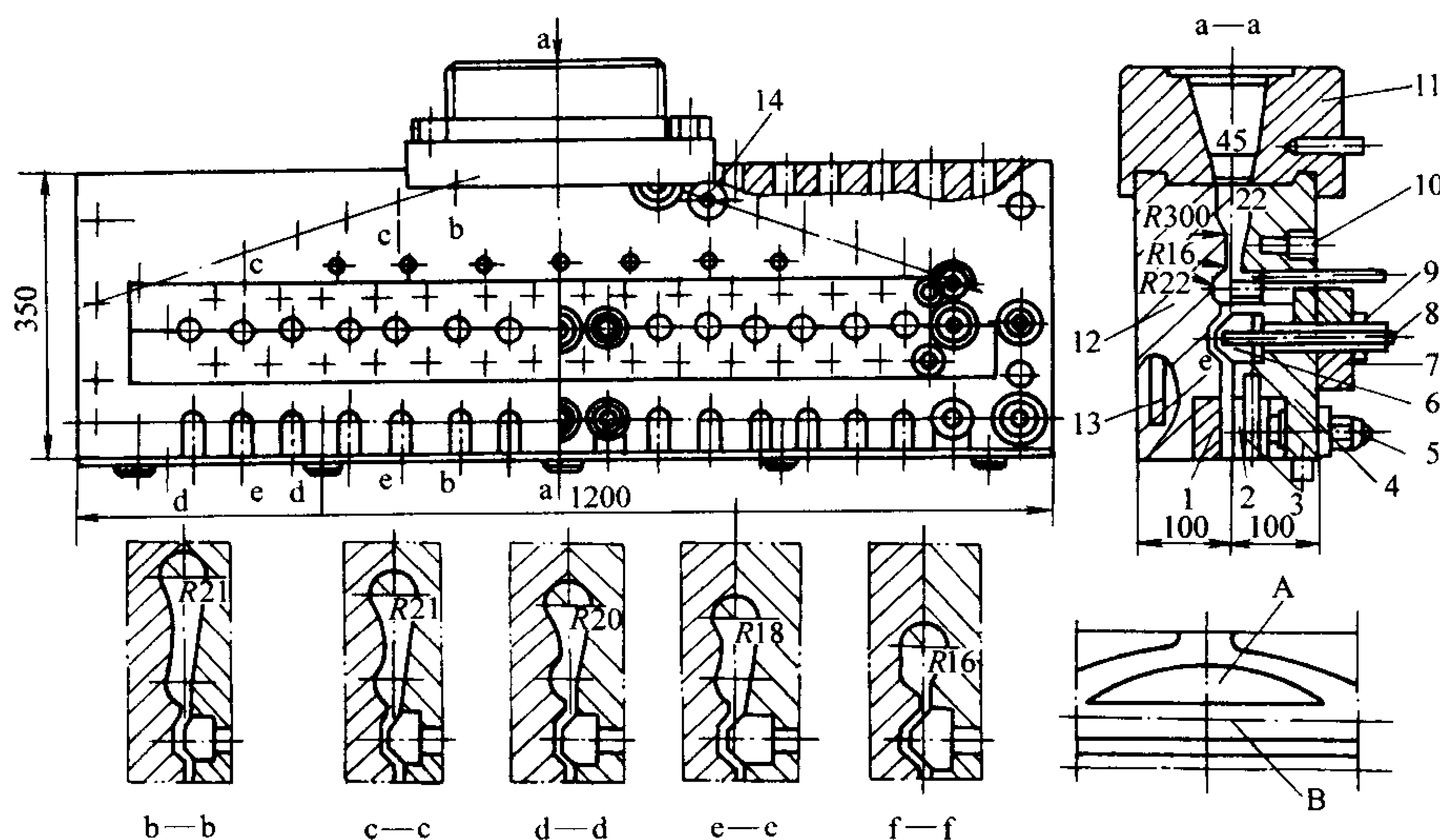


图 2.11-39　衣架式机头结构图

1—下模唇；2—上模唇；3—螺钉；4—上体；5，8—调节螺钉；6—阻流调节块；7—哈呋压块；9—调节螺母；10—热电偶；11—机颈；12—下体；13—加热棒孔；14—内六角螺钉；A—模体；B—流道　单位：mm

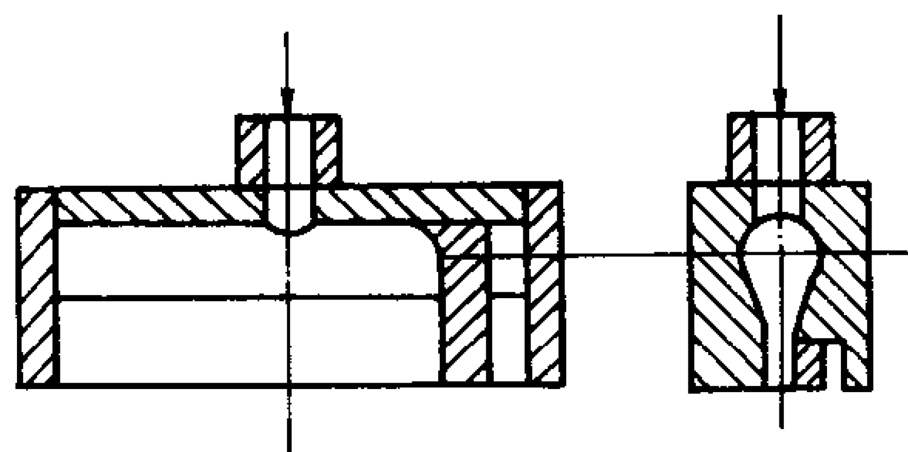


图 2.11-40　支管式机头结构图

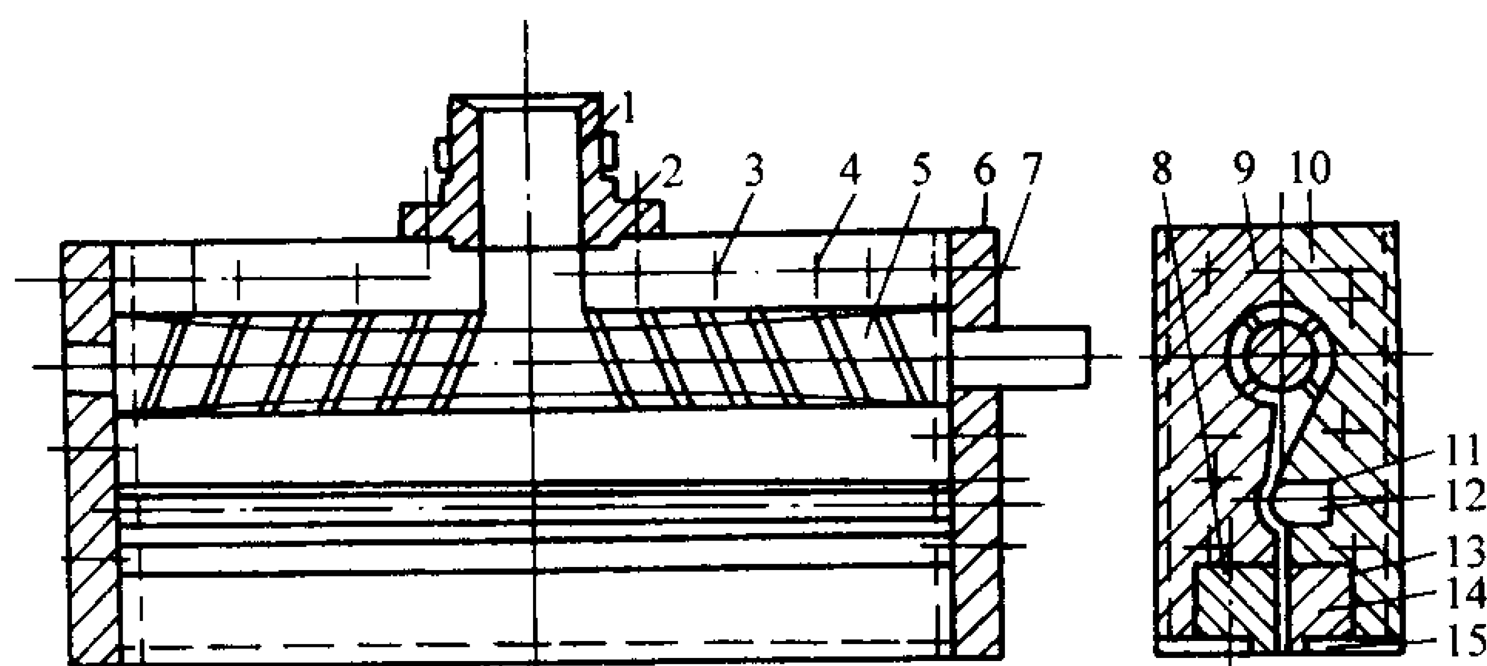


图 2.11-41　分配螺杆式机头结构图

1—机颈；2，14—螺栓；3，7—内六角螺钉；4—圆柱销；5—分配螺杆；6—侧板；8—下模唇；9—下模体；10—上模体；11—调节排；12—螺钉；13—上模唇；15—挡板

料不断进入支管，并均匀地分配在机头整个宽度上，挤出机螺杆与分配螺杆机头连接的方式有两种：一端供料式和中央供料式。

各种机头形式的特点参见表 2.11-49。

表 2.11-49　各种机头形式的特点

特点 \ 机头形式	衣架式机头	支管式机头	分配螺杆式机头
存料量	少量	无	无
薄膜厚度均匀性	好	较差	好
维修机头	复杂	简单	复杂
制造成本	高	低	高
应用	广	少	较少

一般机头宽度有 1.3 m、2.4 m、3.3 m、4.2 m 几种规格。宽度为 4.2 m 的机头，其年生产能力为 7 000 t。口模平直部分的长度为薄膜厚度的 50 ~ 80 倍，薄膜厚度小时取大值，一般不小于 16 mm。

3）冷却装置　冷却装置主要由机架、冷却辊、剥离辊、制冷系统及气刀等组成。

薄膜的冷却方式有单面冷却和双面冷却两种，单面冷却如图 2.11-42 所示，即为单辊冷却。双面冷却分有两种：单辊水槽冷却（参见图 2.11-43）和双辊冷却（参见图 2.11-44）。这三种冷却方式中，单辊冷却结构简单，使用较为普遍。单辊水槽和双辊双面冷却冷却效果较好，但设备投资较高。单辊冷却辊直径约 400 ~ 500 mm，长度约比口模宽度稍大。冷却辊表面镀硬铬，抛光至镜面光洁度。双面冷却辊的直径比单辊冷却辊小，约为 150 ~ 300 mm。

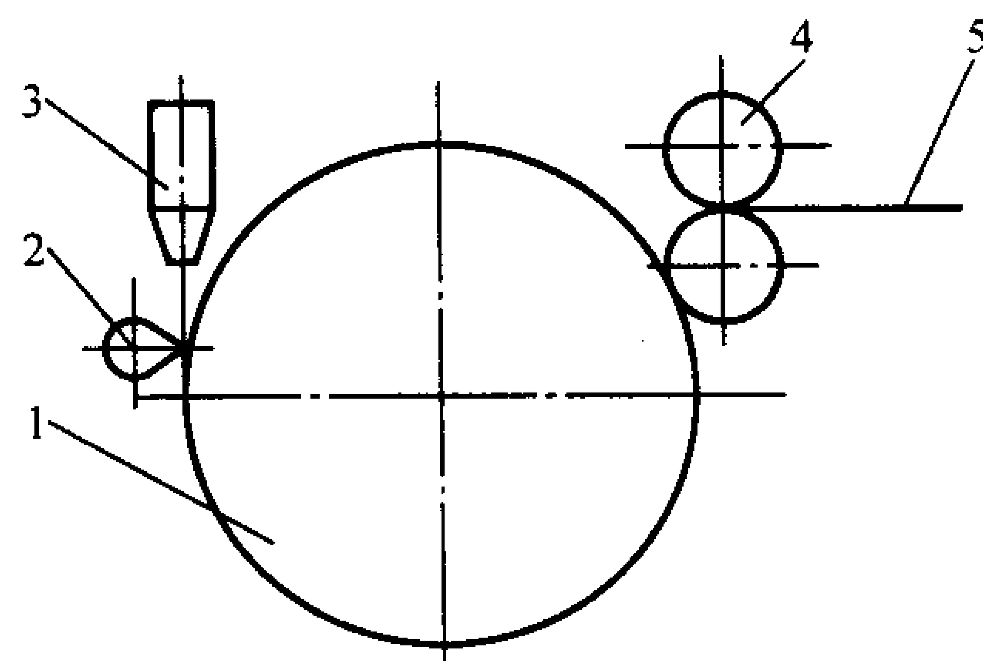


图 2.11-42　单辊单面冷却示意图

1—冷却辊；2—气刀；3—机头；4—剥离辊；5—薄膜

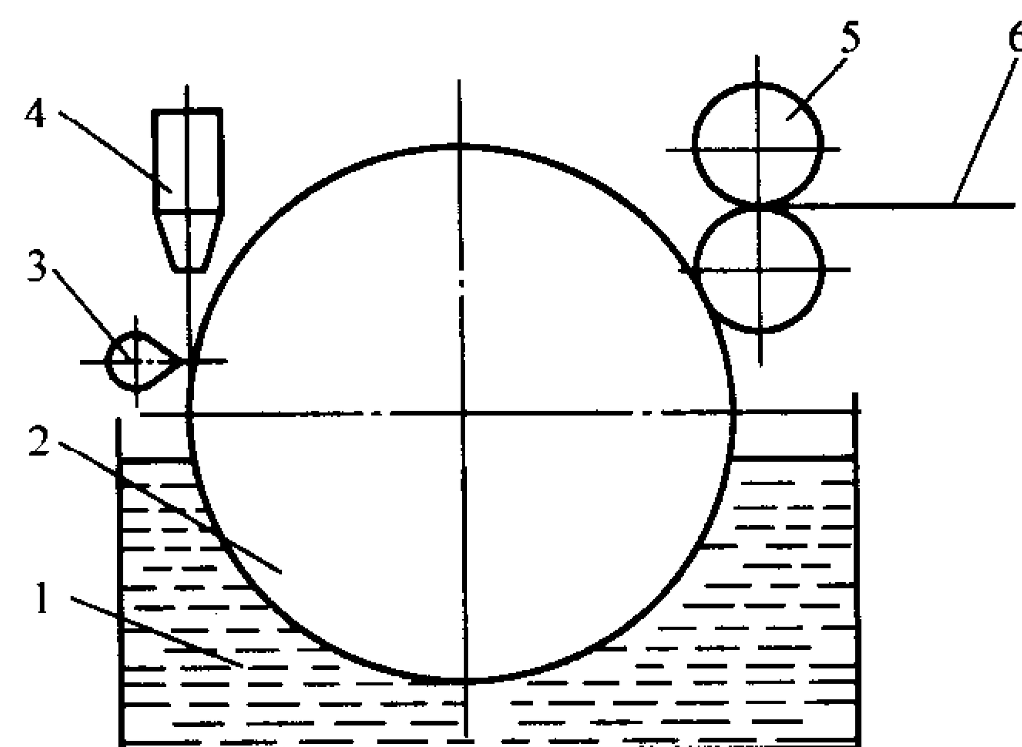


图 2.11-43　单辊水槽冷却示意图

1—水槽；2—冷却辊；3—气刀；4—机头；5—剥离辊；6—薄膜

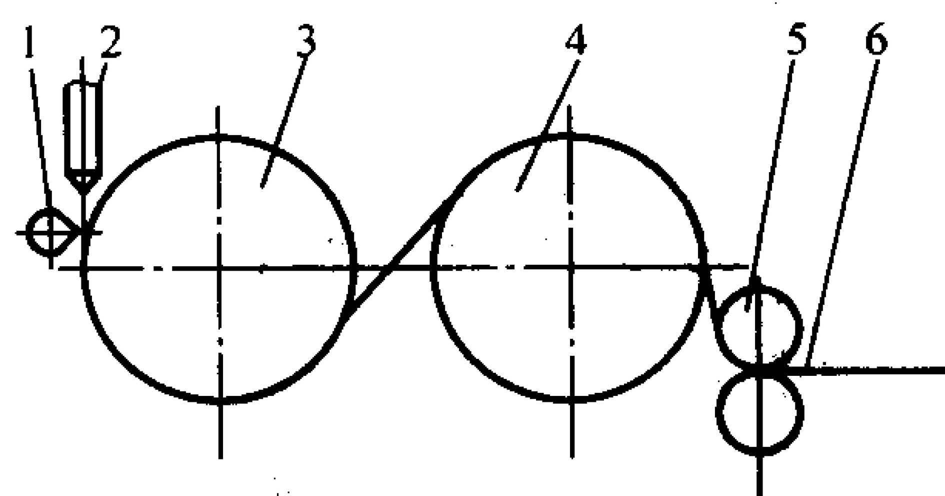


图 2.11-44 双辊冷却示意图

1—机头；2—气刀；3—第一冷却辊；
4—第二冷却辊；5—剥离辊；6—薄膜

表面要求与单辊冷却辊相同。

冷却辊依靠强制水循环冷却，其内部结构一般为夹套式，夹套内可以是空心，中间设置螺旋夹板（参见图 2.11-45）；也可以是双头螺旋夹套形式，介质从夹套两端分别由不同的流道进入，并且沿螺旋槽相对流动，从而减小冷却辊表面的温差。

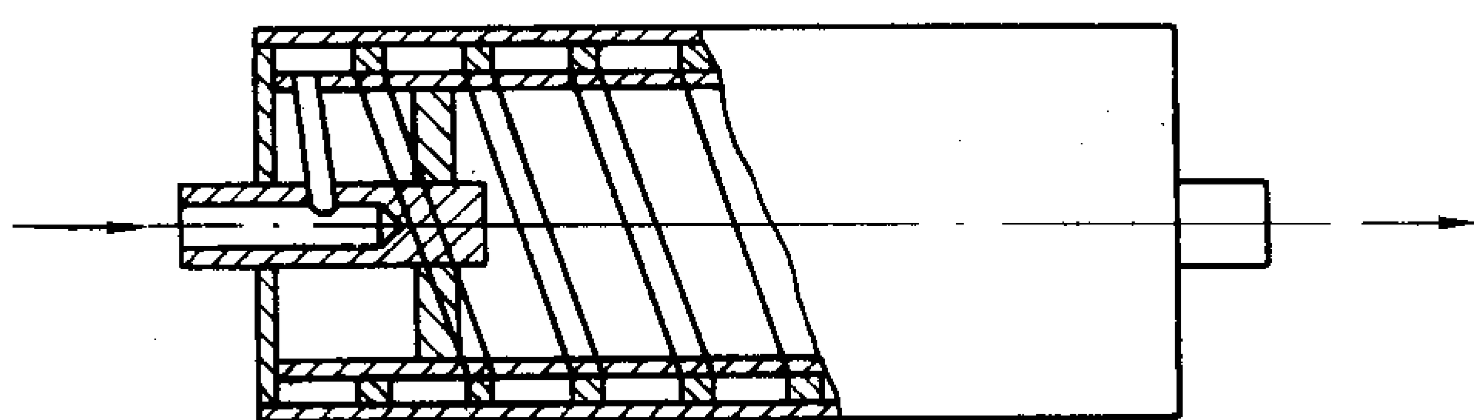


图 2.11-45 冷却辊内部结构图

气刀是吹压缩空气的长缝喷嘴，其作用是压紧贴于冷却辊的薄膜。气刀宽度与冷却辊长度相同，刀唇间隙为 0.6～1.5 mm。气刀对于冷却辊的角度应可以调节，约 30°。刀唇表面光洁，制造精度高，保证在气刀整个宽度内，气流速度均匀。另外还有两只小气刀，单独吹气压住薄膜边部，防止边部翘曲。

检测薄膜厚度可用自动化线上的β射线测厚仪自动监测和调节，也可人工用千分尺测量。

薄膜切边采用固定在刀架上的刀片剖切偏厚的薄膜边部。刀架位置应可调节。

2.7.2 工艺控制

挤出流延法双向拉伸薄膜所用原料是根据薄膜用途选定薄膜级树脂，树脂 MFR 越高，即分子量越小，熔体流动性越好，但结晶性也越好，生产工艺控制越困难，故 MFR 应适当。PE 挤出流延法双向拉伸薄膜应选 MFR 为 3～8 g/（10 min）薄膜级牌号，PP 挤出流延法双向拉伸薄膜应选 MFR 为 2～4 g/（10 min）薄膜级牌号。PA 挤出流延法双向拉伸薄膜原料主要有 PA6、PA66 和 PA12，其中 PA6 最常用。

挤出成形温度应根据原料确定。挤出机的料筒温度和机头温度要比吹塑同类型薄膜时高 20～30℃，要比挤出同类塑料管材时高 30～40℃。机头温度控制比挤出机料筒低 5～10℃。在机头宽度方向上的温度设置为中间低两端略高，因为从挤出机料筒挤出的熔融料流到衣架式机头两边的距离比流到中心位置的距离要长。当然，倘若能通过调节机头中的节流棒和模唇开度，达到物料在机头宽度方向上的流动速度一致的话，可以采用在机头整个宽度方向上加热温度相同。

由机头浇注到冷却辊上的厚片厚度大致为拉伸薄膜的 12～16 倍，厚片中的结晶度应控制在 5% 以下。冷却辊内部通冷却水的水温以 15～20℃为宜。

拉伸预热温度比拉伸温度低 5～10℃，拉伸温度为晶体二级转变温度与熔点（或软化点）之间。几种塑料的拉伸温度范围见表 2.11-50。拉伸后的薄膜进入冷却辊冷却，同时张紧厚片，避免发生回缩。冷却辊温度控制在塑料的 T_g 附近。

表 2.11-50 几种塑料的拉伸温度范围 ℃

原料名称	二级转变温度	熔点（或软化点）	拉伸温度
PTFE	70	255	85～110
PA66	40～50	250	67～75
PA12	45～50	250	65～75
PA6	45～50	250	65～75
RPVC	105	170	115～145
SPVC（15%增塑剂）	60	170	70～100
PP		140～180	100～160
PE		110～135	80～130

热定型温度控制在至少比聚合物最大结晶速率温度高 10℃。薄膜进入热定型段之前，薄膜必须先经过缓冲区，缓冲区温度略高于拉伸温度。在热定型过程中，薄膜应处于张紧状态，以免变形收缩。热定型后的薄膜要立即冷却至室温。

冷却后的薄膜需经切边后再由卷取装置卷取。

2.7.3 生产实例

1）BOPP 薄膜　聚丙烯双向拉伸薄膜（BOPP 薄膜）是用挤出流延法制成厚片，然后经两步法双向拉伸而成形。BOPP 薄膜具有抗拉强度、冲击强度、透明性和电绝缘性高，透气性和吸潮性低等优点。广泛用于食品、医药、服装、香烟等各种物品的包装，并大量作复合膜的基材。通用型双向拉伸聚丙烯薄膜执行国家标准 GB 10003—88，热封型双向拉伸聚丙烯薄膜执行国家标准 GB 12026—89，电容器用双向拉伸聚丙烯薄膜执行国家标准 GB 12802—91。

生产 BOPP 薄膜采用大型单螺杆挤出机与辅机组成的生产线，如生产最大幅宽为 5.5 m 的双向拉伸膜应选 ϕ200 mm 挤出机，螺杆长径比 33∶1，压缩比 3.1∶1，螺杆为分离型螺杆，转速 9～90 r/min。机头为支管式机头，模唇长度 800 mm。冷却采用小直径多辊筒双面冷却机，大冷却辊的尺寸为 ϕ1 100 mm×1 000 mm，小冷却辊的尺寸为 ϕ600 mm×1 000 mm。纵向拉伸机由预热辊、拉伸辊和冷却辊组成。预热辊是由 4～5 个辊筒组成。各预热辊筒的转速相同，辊筒直径以 6 mm 的等差级数增大，加热方式有蒸汽加热或油加热。拉伸辊由多个速度不等的辊筒组成，直径 ϕ167 mm，低速辊筒转速 3～30 m/min，高速辊筒转速 15～150 m/min。冷却辊直径 ϕ300 mm，以循环热水进行冷却。

生产 BOPP 薄膜采用熔体指数 2～7 g/（10 min）的均聚或共聚聚丙烯树脂。均聚 PP 耐寒性较差，不能用于冷藏食品包装。有时为了降低热焊接温度，需加入适量的低熔点聚合物（如 PE）。

BOPP 薄膜生产工艺流程：挤出机挤出熔体──→浇注厚片──→冷却──→预热──→纵向拉伸──→冷却──→预热──→横向拉伸──→热定型──→冷却──→切边──→卷取──→检验包装。挤出机温度控制在 190～260℃（从机身后向前增温），冷却辊的水温为 15～20℃；预热温度为 150～155℃，拉伸温度为 155～160℃，拉伸倍数与厚片的厚度有关，一般纵向拉伸倍数随着厚片厚度的增加而适当提高，如厚片厚度为 0.6 mm 左右时，拉伸倍数为 5 倍；厚片厚度为 1 mm 左右时，纵向拉伸倍数为 6 倍。

纵向拉伸有单点拉伸和多点拉伸。所谓单点拉伸，是靠快速辊和慢速辊之间的速差来控制拉伸比，在两辊之间装有若干加热的自由辊，这些辊不起拉伸作用，而只起加热和导向作用。多点拉伸是在预热辊和冷却辊之间装有不同转速的辊筒，借助于每对辊筒的速差，使厚片逐渐拉伸。

横向拉伸即使经纵向拉伸后的膜片进入拉幅机拉伸，拉幅机分为预热区（165～170℃）、拉伸区（160～165℃）和热定型区（160～165℃）。膜片由夹具夹住两边，沿张开一定角度的拉幅机轨道被强行横向拉伸，拉伸倍数为5～6倍。

2）BOPET薄膜　BOPET薄膜又称涤纶膜，是由挤出流延法制成厚片，然后经一步或两步法双向拉伸而制得。BOPET薄膜是现有热塑性塑料中最强韧的一种，具有良好的透明性、绝缘性、防湿性和力学性能，其拉伸强度是聚乙烯膜的9倍，是PC、PA薄膜的3倍，广泛用作电器绝缘材料和磁带基材、真空镀铝膜、绘图膜片及印刷膜片等。该产品质量可参照执行机械工业部标准JB1256—77。

生产BOPET薄膜的单螺杆挤出机、转鼓式冷却成形机、拉幅机及其辅助装置与BOPP薄膜相同。但是纵向拉伸都采用单点拉伸法，因此，在两个速度差很大的拉伸辊之间，装有若干速度相同的加热辊。

生产BOPET薄膜采用薄膜级聚酯树脂，相对分子质量为（2～4）万，密度1.385 g/cm³，特性黏度为0.73～0.85 Pa·s。

挤出逐次拉伸法生产BOPET薄膜的工艺流程为：聚酯原料⟶干燥⟶挤出片材⟶冷却⟶预热⟶纵向拉伸⟶冷却⟶预热⟶横向拉伸⟶热定型⟶冷却⟶切边⟶卷取⟶检验包装。

生产工艺控制条件：干燥温度90～100℃，时间2～4 h；挤出温度240～280℃，厚片挤出后应快速冷却至80℃以下，得到密度约为1.33 g/cm³ 的玻璃态片材，便于拉伸处理；拉伸预热温度85～95℃，拉伸温度95～110℃，拉伸倍数2～4倍；横向拉伸在拉幅机中以同步速度进行，预热温度95～100℃，拉伸温度100～110℃，拉伸倍数2～4倍。BOPET薄膜必须进行热定型，热定型是在拉幅机的热定型区内进行，热定型温度230～240℃。热定型后用冷风对薄膜上下进行冷却、切边、卷取，最后经检验包装得到BOPET薄膜成品。

3　复合挤出成形制品

复合挤出成形制品是指由两种及两种以上的相同塑料不同配方、或几种不同种类塑料或塑料与非塑料（如木材、金属、陶瓷、橡胶、无机及有机纤维或织物）通过挤出成形复合而成的制品。复合挤出成形制品种类很多，包括共挤出吹塑薄膜、共挤出吹塑制件、多层塑料板材及片材、共挤出管材、铝塑复合管、铝塑复合板、合成木材、复合泡沫材料、塑料传送带、塑料电线电缆、PVC复合密封条等。

复合挤出成形制品具有下列特点：①生产流程短，能耗少，成本低，例如共挤出复合薄腹比其他方法制作复合薄膜的成本可降低20%～30%；②充分发挥各种塑料的固有特性，使其在复合塑料中起到应有的作用；③将硬质材料和软质材料复合，集强度与弹性于一体，构成特殊用途材料；④将多孔材料与密实材料复合在一起，赋予材料特殊性能；⑤可构成品种多、花样新、性能优的各种型材，以满足特殊场合的要求；⑥生产环境卫生性好，不仅生产过程不产生三废物质，而且在制品也无残留溶剂，卫生性可靠。当然，复合挤出成形制品存在一些缺点，如设备投资大，边角料的回收困难。

这里仅以铝塑复合管和塑料电线电缆为例加以介绍。

3.1　铝塑复合管

3.1.1　分类及生产工艺

铝塑复合管结构，如图2.11-46所示，由五层材料构成：高密度聚乙烯或交联高密度聚乙烯作内、外层，在芯层铝与内、外层之间有粘接剂层。粘接剂的作用是将聚乙烯与铝牢固地粘接在一起，粘接剂与聚乙烯及铝均可粘接，常用乙烯-醋酸乙烯或乙烯-丙烯酸酯的共聚物。

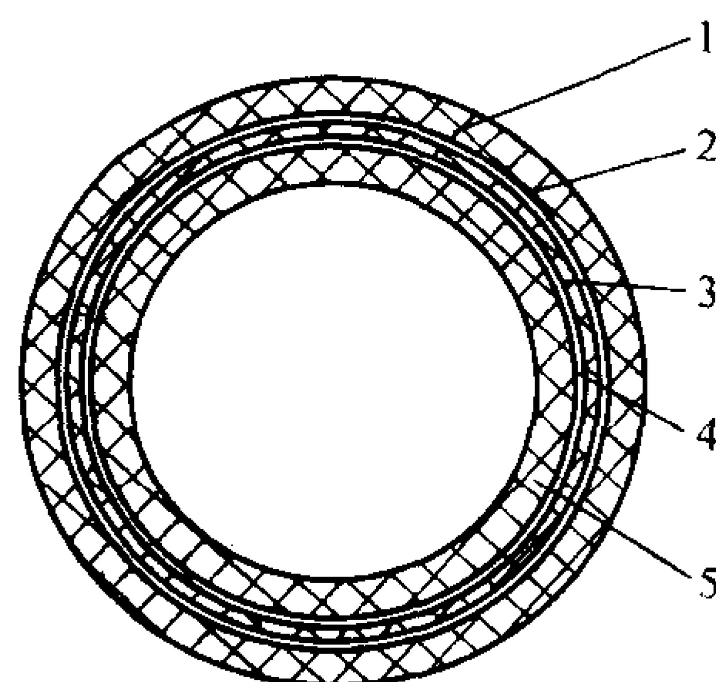


图2.11-46　铝塑复合管结构图

1—PE；2，4—粘接剂；3—Al；5—PE

根据铝塑复合管塑料层的种类不同，铝塑复合管可分为冷水型和温水型两种。冷水型铝塑复合管内外层塑料是由管材专用级高密度聚乙烯加工而成。温水型铝塑复合管内外塑料层是由交联高密度聚乙烯加工而成，可耐95℃以上的介质温度。按照ASTMF1335标准，铝塑复合管分为四类（见表2.11-51）。

表2.11-51　铝塑复合管分类及用途

类别	组成（外⟶内）	用途
第一类	HDPE/粘接剂/Al/粘接剂/PEX	较高温度和较高压力
第二类	PEX/粘接剂/Al/粘接剂/PEX	较高温度和较高压力，外表面强度高
第三类	HDPE/粘接剂/Al/粘接剂/HDPE	较低温度和较低压力
第四类	PEX/粘接剂/Al/粘接剂/HDPE	较低温度场合，如煤气输送

根据铝塑复合管中间层铝管焊接方法的不同，铝塑复合管又分为搭接式焊接（见图2.11-47）和对接式焊接（见图2.11-48）两种。搭接式铝塑复合管中铝带卷成带有重叠部分的带缝铝管后，用大功率超声波焊机进行焊接。对接式铝塑复合管中铝带经成形装置卷成对缝形式的铝管后，用钨极惰性气体保护焊（TIG）或激光焊进行焊接。

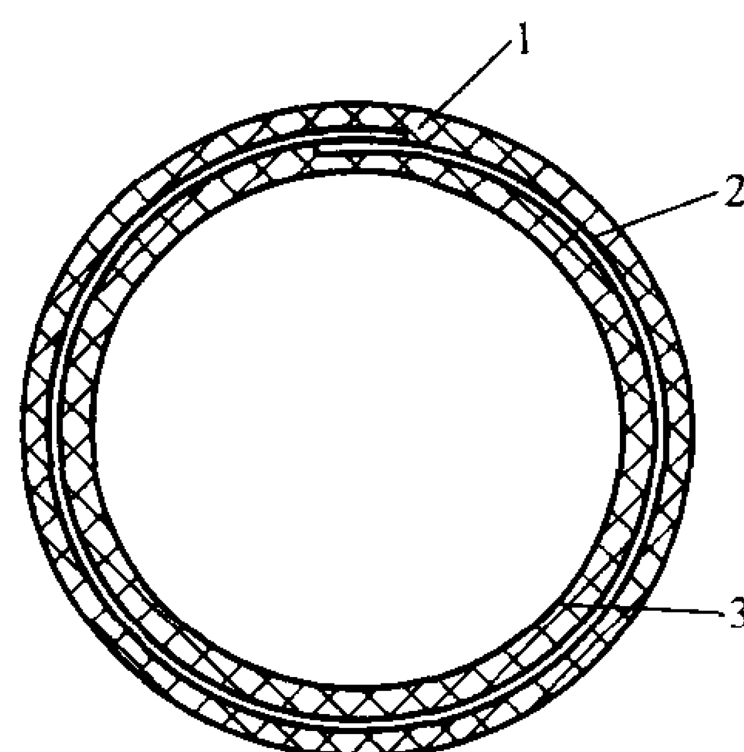


图2.11-47　搭接式焊接铝管结构图

1，3—PE；2—Al

搭接式铝塑复合管与对接式铝塑复合管相比，存在管壁厚不均匀，铝层较薄，强度和刚度较低，管材同心度差，管材生产速度比较慢（2～12 m/min）等缺点，仅用于生产32 mm以下的管材，适合于小口径管材用于弯曲较多的场合。

对接式铝塑复合管中，惰性气体保护焊有两种焊接工艺：交流钨极氩弧焊法和直流焊接法。交流钨极氩弧焊法为铝材常用焊接法。焊接时，通常采用氩气保护，当工件为阴

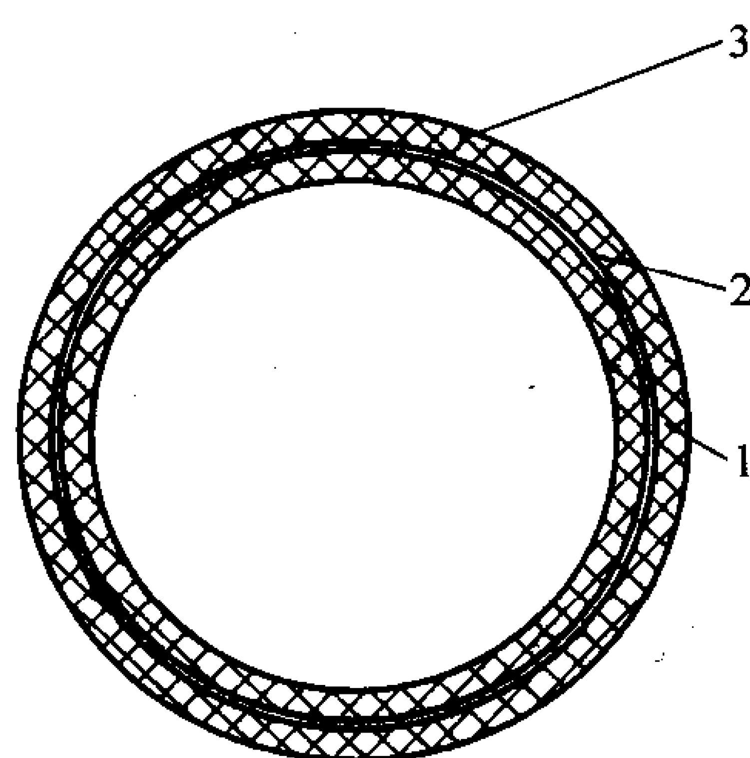


图 2.11-48 对接式焊接铝管结构图

1，3—PE；2—Al

极时，其表面氧化膜在电弧的作用下被消除而获得表面光亮美观、形状良好的焊缝。但是，该法由于钨极的发热量相对较大（与铝管接近），易造成过热熔损。直流焊接法因电弧稳定而集中，钨极发热量相对小，不易过热熔化，但此法不能消除铝表面的氧化膜，需采用氢弧焊接。直流焊接是将铝片材完全熔化后才进行缝口焊接，因此焊接强度高，焊缝完整，可制出形状和尺寸精确的圆柱体，可用于较厚的铝片材，如 0.3 ~ 1.5 mm 之间。大管径均采用氩弧焊，氩弧焊机有精度高、速度快的特点。

搭接式超声焊铝的原理是利用焊头部位高频纵向振动的能量，将铝材表面的氧化膜打破，再依靠焊头与涂覆机头向两层铝片材施加压力，在压力与振动的共同作用下，将铝片材焊接在一起。由于在焊接过程中需要对两层铝片材加压才能实现焊接，因此必须在铝管焊接部位的内部伸进一刚性物体作为支撑点，这一刚性支撑物体实际就是铝塑复合管内涂覆机头本身（参见图 2.11-49）。内涂覆机头为两层共挤机头，分别与粘接剂挤出机和聚乙烯挤出机相连。内涂覆机头有两个作用：一方面，作为铝管搭接焊接过程的支撑；另一方面，在焊接过程刚一结束，立即将热熔胶和聚乙烯涂覆在铝管的内壁。

搭接式铝塑复合管生产线布局如图 2.11-50 所示，其工艺流程如图 2.11-51 所示。

对接式铝塑复合管生产工艺流程和生产线布局分别见图 2.11-52 和图 2.11-53 所示。

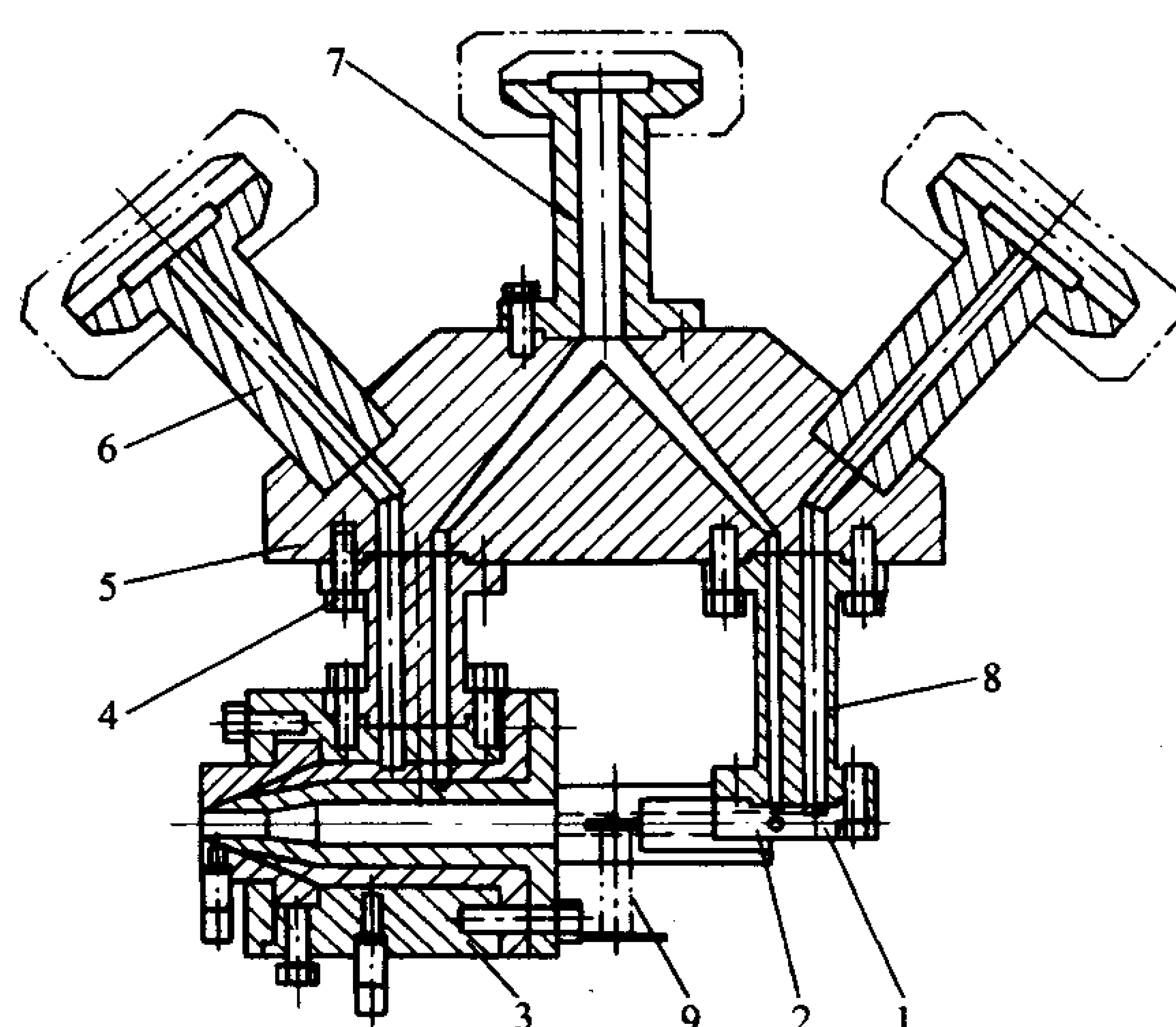


图 2.11-49 铝塑复合管内涂覆机头示意图

1—内复合机头；2—铝管成形装置；3—外复合机头；4—短连接块；5—多孔连接块；6—螺纹连接块；7—挤胶连接块；8—长连接块；9—超声焊机

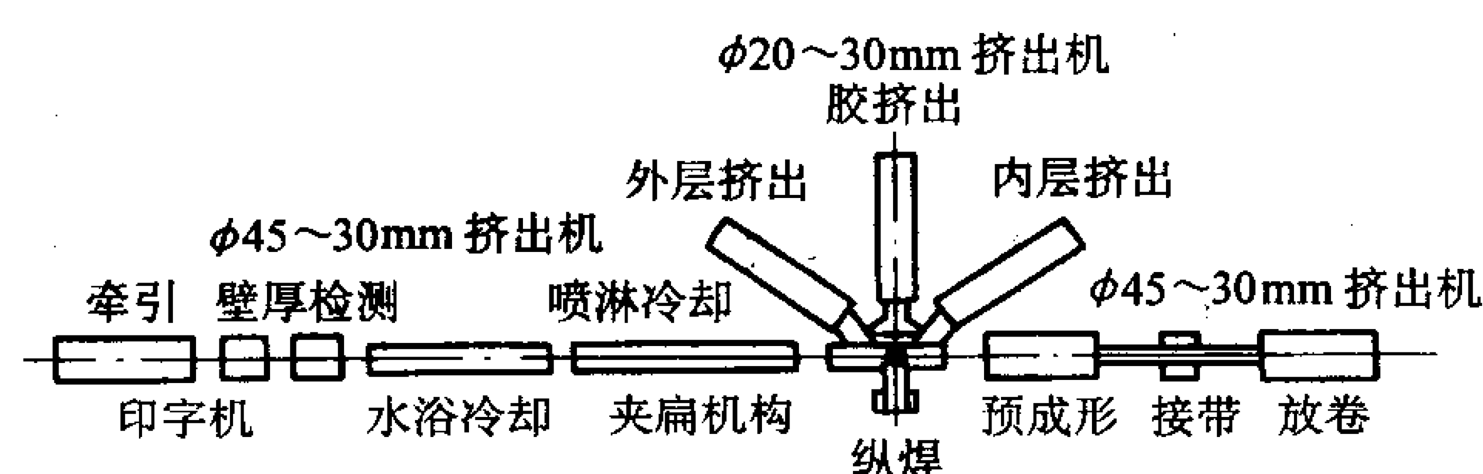


图 2.11-50 搭接式铝塑复合管生产线布局

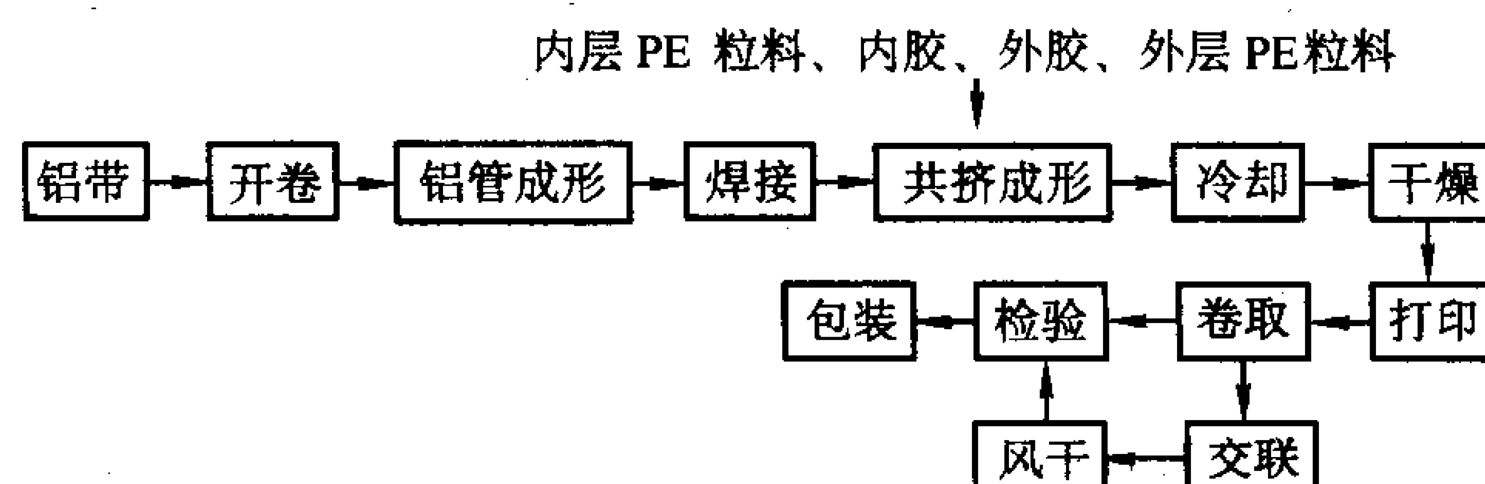


图 2.11-51 搭接式铝塑复合管生产工艺流程图

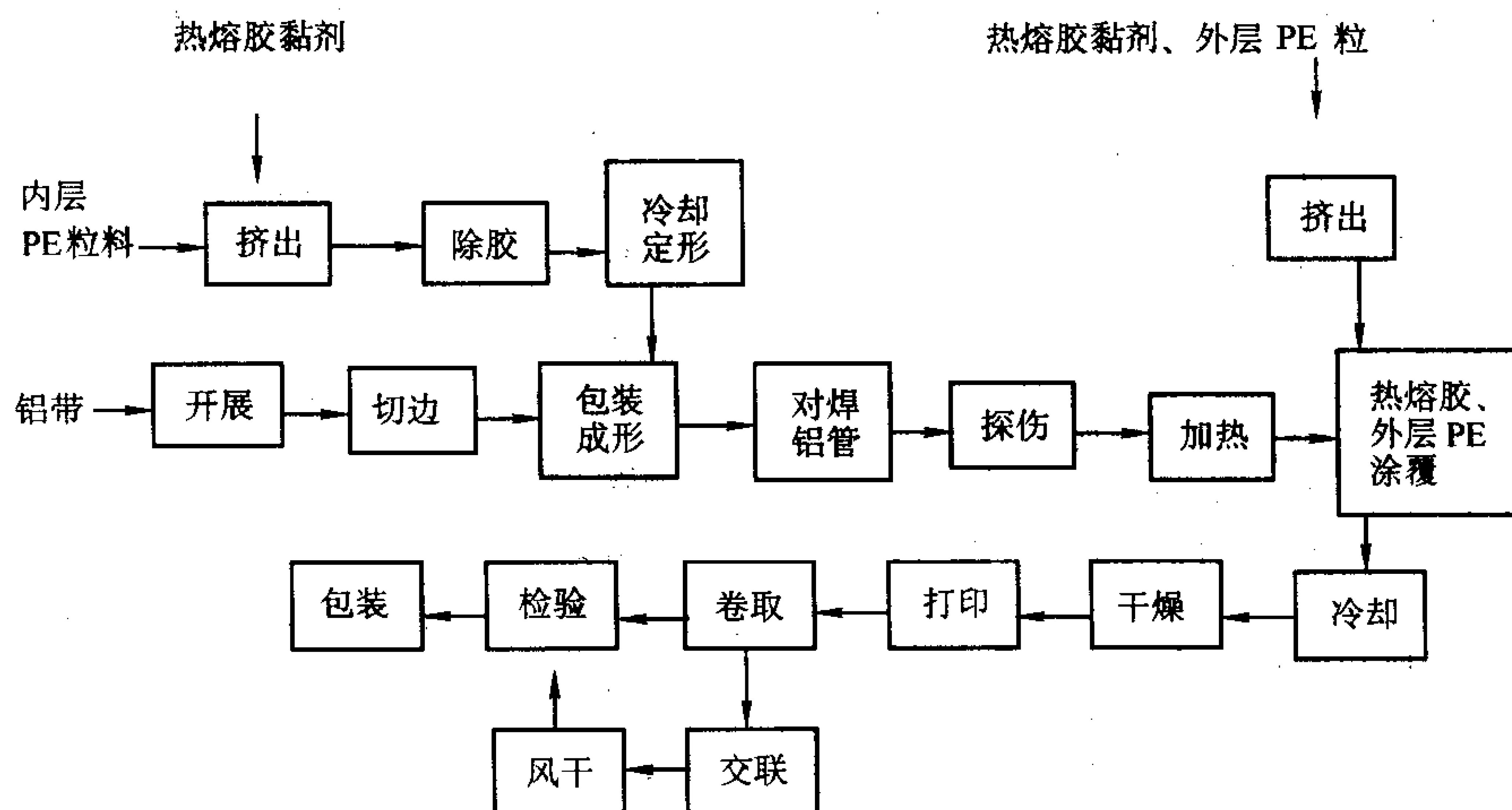


图 2.11-52 对接式铝塑复合管生产工艺流程图

3.1.2 生产设备及控制

（1）生产设备

1）挤出机　生产 PE 铝塑复合管塑料层和粘接层的挤出机一般选用单螺杆挤出机，螺杆长径比 25 ~ 33，ϕ45 ~ 90 mm，螺杆可选用下列类型：①在常规螺杆的某一轴向部位设置非常规螺纹段或非螺纹段获得的新型螺杆；②减压螺杆；③双螺纹螺杆；④双级式或具有屏障式螺棱的双级螺杆；⑤最近，通常倾向于采用屏障式（BM）螺杆。此外，可

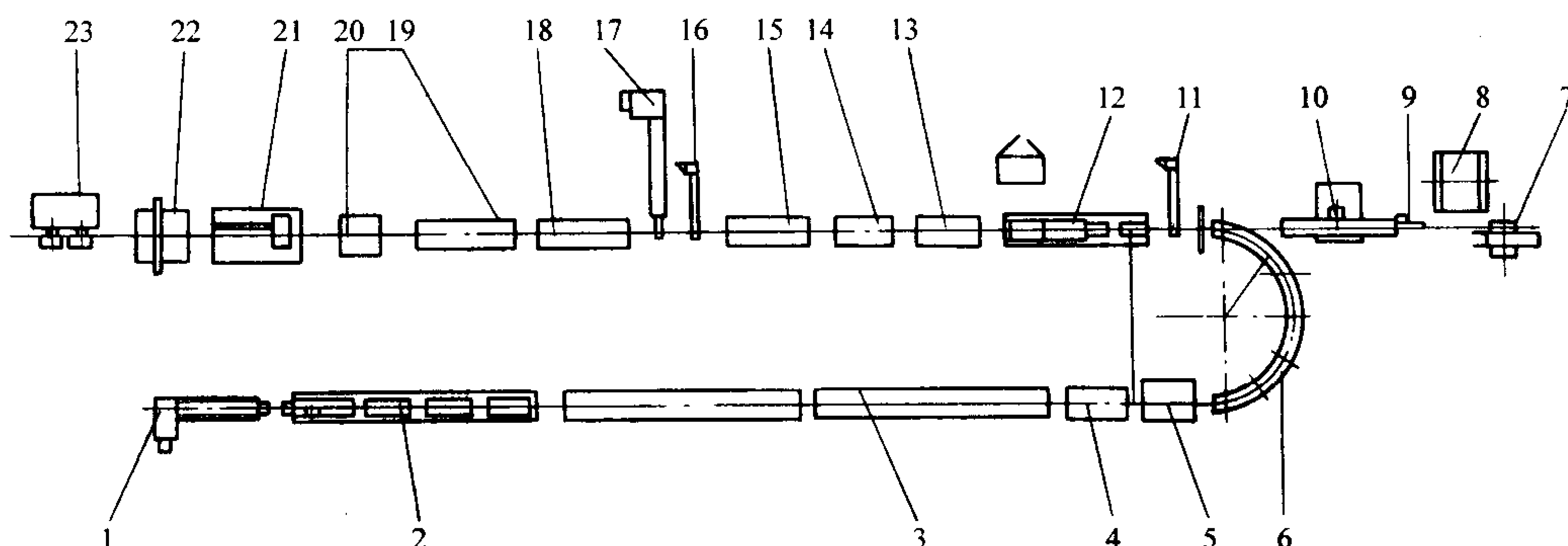


图 2.11-53　对接式铝塑复合管生产线布局

1—内管挤出；2—真空定型槽；3，18—水浴冷却槽；4—塑管风干躁；5，14，20—牵引机；6—塑管回返桥；7—放卷机；8—接带机；9—张力控制器；10—铝带储存机；11—内层胶挤出；12—铝管成形焊台；13—铝管定型台；15—高频加热；16—外层胶涂覆；17—外层 PE 涂覆；19—喷淋冷却槽；21—切割机；22—直管堆放台；23—双工位卷取机

采用强制加料系统或料筒加料段开纵向沟槽。

对于交联聚乙烯管材，一步法应采用单螺杆反应挤出机，两步法选用常规的挤管设备。

2）焊接机　生产直径 32 mm 以下管材一般采用厚度 0.3 mm 以下的铝带较为经济，厚度 0.3 mm 以下的焊管采用超声波搭接焊比对接焊的管环强度大。因此，直径 32 mm 以下的复合管采用搭接式超声波焊接法生产较为合适。生产直径 32 mm 以上和部分压力要求高的复合管采用 TIG 对接焊法生产。

搭接焊采用超声波焊接，铝带的搭接面在焊头的高频振动下摩擦生热、变形而焊接在一起。焊接频率约 20 kHz，焊接电压 35～70 V。上海交通大学从 1995 年开始就研制国产的超声波缝焊机，“SRI-3”超声波缝焊机功率 3 kW，可焊铝箔 0.2～0.8 mm，焊速最高可达 10 m/min，并已用于生产。

对接焊通常采用钨极惰性气体保护（TIG）焊接法。有两种焊接工艺，一种是交流钨极氩弧焊法，此为铝材的常用焊接法，焊接时，当工件为负极时，其表面氧化膜在电弧的作用下被消除而获得表面光亮美观、形状良好的焊缝。通常采用氩气保护，例如高频脉冲氩弧焊（400CTSW），输出电流 400 A，输入单相，220 V，50～60 Hz。该焊机是钨针，生产直径 32 mm 以下的管材钨针的直径为 1.6 mm，由于在工作时，钨针不断地燃烧，钨针会因损耗而逐渐变短，因此需要操作人员随时通过在线监视器观察钨针的变化，当钨针与焊接部分的间距 > 5 mm 时，可通过手轮来调整它们的距离，从而保证焊接的质量。同时钨针在高温下不断地工作，会使钨针的头部出理球截面，这样会使焊缝出现质量问题。因此出现此种情况时，就需要修正钨头。

另一种是直流焊接法，此法电弧稳定而集中，钨极发热量相对较小。不易过热熔化，但此法不能消除铝表面的氧化膜，需采用氦弧焊接，由于氦气价格昂贵，通常采用氦-氩混合气保护焊，其混合体积比为氦 75%～80%、氩 25%～20%。

3）质量监控仪　质量监控测试仪有三种。①在线监视器是用监视头检测氩弧焊头——钨针工作及铝管纵向焊接点质量，并将情况反映在显示屏上。②涡流探伤仪是检测铝管焊接的质量，将信息反馈到主控台及打印机部分，并用打印机自动在有质量问题的管材表面喷上质量不合格标记。③激光测径仪是一个带支架的环状头，管材通过环内得到两点或多点管材壁厚检测。管材壁厚的偏差会在主控台的显示屏上反映出来，随之报警，提示人工对其进行调整。

机头及其他辅助设备与标准的管材相同。

（2）工艺控制

1）原材料

① 树脂　生产铝塑复合管树脂，可以采用挤管级的 MDPE、HDPE 树脂，国外多数采用 MDPE。建议使用 PE 混合料。交联铝塑复合管需要采用专用牌号的交联树脂，目前国内外普遍采用的是硅烷交联（两步法）。交联树脂一般分为 A、B 两个组分料。A 料是在乙烯聚合时，通过加进第二组分（硅烷）共聚而得到的共聚型乙烯-硅烷共聚物。B 料是由交联催化剂等辅助助剂经混合设备制得催化母料（B 料）。生产管材厂家将 A、B 料按一定比例混合即可挤出交联聚乙烯管材。

② 粘接剂　由于铝材与塑料之间很难黏合，因此必须使用热熔胶作粘接剂，将 PE 和铝材牢固地粘接为一体。选用粘接剂时应注重粘接强度、力学性能、化学稳定性、安全卫生性、易加工性、耐热性、低温韧性。耐温型管材还应考虑维卡软化点（应高于 90℃）。传统上采用 EVA 型、聚氨酯型热熔胶。目前国内使用的热熔胶多数是进口产品。进口热熔胶一般是改性聚乙烯（共聚改性 PE 和化学接枝 PE），在聚烯烃分子链上引入强极性基团使其具有很高的粘接性和力学性能。化学接枝 PE 多为聚乙烯与马来酸酐或丙烯酸接枝反应生成的聚合物。

表 2.11-52 为某国产热熔胶产品典型性能指标。

表 2.11-52　某国产热熔胶产品典型性能指标

性能指标	测试方法	单位	A 牌号	B 牌号
熔体指数（190℃，2.16 kg）	GB 3682—83（89）	g/10 min	1.5	3.0
密　度	GB 1033—86	g/cm³	0.95	0.95
维卡软化点	GB 1633—79	℃	> 125	> 125
低温脆化温度	GB 5470—85	℃	< -70	< -70
熔融温度	DSC	℃	132	135
抗拉强度	GB 1042—92	MPa	≥25	≥25
断裂伸长率	GB 1042—92	%	> 500	> 500
外观		mm × mm	ϕ3 × 4	ϕ3 × 4
剥离强度（180°，铝片）	GB 2792—81（50 mm/min）	N/m	颗粒 > 2 600	颗粒 > 2 500

③ 铝带　铝带的力学性能和尺寸精度直接影响管材的力学性能和生产稳定性。要求铝带的抗拉强度 > 100 MPa，伸长率 > 20%，铝带表面平整、清洁。目前多采用 8011 铝合金带。

2）成形工艺

① 挤塑工艺 挤出温度范围见表2.11-53。

表2.11-53 铝塑复合管挤出温度范围 ℃

挤出原料	挤出机料筒温度	机头温度	口模温度
内外层PE	130～185	180～195	190～210
内外层交联PE	140～195	185～195	190～210
内外层热熔胶	150～200	200～210	210～230

热熔胶着色母粒在挤出前应干燥。对于交联PE而言，A料应采用高阻隔的防潮包装，存放期一般不超过6个月，否则易交联固化。A料开包后尽量在3～4 h内用完。B料若受潮，可重新在80℃下干燥3～5 h后再用。

熔体压力与原料性能、螺杆结构、过滤网板及工艺控制参数等有关，一般控制在10～30 MPa。报警点设置为（1:40）MPa或（2:63）MPa。

② 铝管成形及焊接 铝管预成形装置将成卷的铝带，经校直、切边、弯曲及定位等步骤制成有缝管，经焊接成对焊管。铝管预成形有两种方法：拉拔成形和滚压成形。前者将铝带经成形模板和定径模，由牵引机拉拔成形；后者将铝带经多道成形辊滚压和定径模成形。壁厚大于0.3 mm的铝管的成形常用滚压成形。生产中要确保铝带对中成形，切边精确，焊缝均匀。弯曲成形辊截面形状应严格符合铝带由平面到曲面过渡形状变化规律，各次辊之间距离及形状之间的相互配合是将铝带圆滑地由带状卷成圆柱状的关键。成形辊工作的高速稳定性决定了整条生产线的性能。

用超声波焊机搭接焊时，铝片厚度应在0.2～0.32 mm之间，焊接频率约20 kHz，焊接电压35～70 V。

用钨极惰性气体保护（TIG）焊接，由于氦气价格昂贵，通常采用氦-氩混合气保护焊，其混合体积比为氦75%～80%、氩25%～20%。焊接电流应根据铝层厚度和机组生产速度调节。

用TIG焊机高速连续焊接薄铝管应当注意的是：钨极的寿命和更换钨针的方式。钨极在高温下长期连续工作会被烧损，钨极尖端烧损到一定程度时，钨极到焊缝的距离增大影响正常工作参数，并且电极端圆角增大使电弧能量分散，从而影响焊接质量，因此钨极使用到一定程度就需要更换。用于铝塑复合管生产线的TIG焊钨极更换的时间一般为2～5 h。影响钨极寿命的主要因素是焊机的束流技术水平、钨极的材料、钨极的修磨操作技术和铝管焊缝的稳定性。为了更换钨极、减少废管量，可采用一机双枪方式，即一台TIG焊机带两个焊枪。将这两个焊枪安装于两个工位，一个工作时，使用切换位置进行另一个钨极可更换，使更换钨极造成的废管减至1 m以内。

③ 制品冷却定型 搭接焊铝塑管内层PE的定型采用内压定径，即在管子内部通入0.05～0.28 MPa的压缩空气，使PE附在铝管的内壁上，随后冷却定型。

对接焊铝塑管内层PE管通过圆筒，定型套上的真空孔抽吸真空吸附在筒内壁上，定型套内通冷却水使管冷却定型。真空度设置与管材直径、壁厚、原料黏度等有关，一般为0.03～0.04 MPa。外层PE挤出后，制品经快速冷却能得到表面光泽好、结晶度小、强度高的管材。但冷却速度过快，易产生应力。

④ 交联PE铝塑管的交联 铝塑复合管目前多采用两步交联法进行交联，即是将已经硅烷接枝的聚乙烯粒料（A料）与催化母料（B料）按一定比例（通常为95:5）混合后直接用普通管材挤出机挤出，成品管浸入90～95℃热水浴或暴露在低压（大约15 kPa）水蒸气内进行水解交联。也有一种工艺是将A料直接挤出后，再在含有催化剂的乳液的热水中进行交联。

交联铝塑复合管要求其交联度大于65%。

3）常见产品缺陷及解决办法 铝塑复合管生产中常见产品缺陷及解决办法见表2.11-54。

表2.11-54 铝塑复合管生产中常见产品缺陷及解决办法

常见产品缺陷	解决办法	常见产品缺陷	解决办法
① 管材偏心	对中调节内外挤塑模和成形模	⑤ PE与铝层粘接不牢	更换热熔胶品种，将热熔胶烘干
② 管材尺寸超差	调节挤出量或换模	⑥ 力学性能不合格	检查热熔胶质量，调节焊接参数，稳定铝管的成形
③ 管材表面有疙瘩	将色母料烘干，降低挤塑温度；对于交联PE，开包后尽早用完，生产前清理挤塑机内预交联物	⑦ 交联度不合格	更换交联料，提高水解交联温度或时间
④ 管材表面不光滑	清理口模；提高口模温度，提高冷却		

3.2 塑料电线电缆

3.2.1 电缆料

电缆料是指用于电线电缆的绝缘和护套材料的塑料。生产电缆料的塑料品种有聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、氟塑料和聚酰胺等。

生产电缆料过程实际上是熔融塑化原料的过程。因此其工艺流程及设备选用取决于原料特性及生产条件。如PVC粉料可选用高速混合、低速混合、单螺杆挤出机造粒；也可用开炼机塑炼、切粒。其他聚烯烃可用开炼机塑化、切粒，也可用单、双螺杆挤出机共混造粒。

1）聚氯乙烯电缆料 聚氯乙烯电缆料是由聚氯乙烯树脂、增塑剂、稳定剂、填充剂、润滑剂、抗氧剂、着色剂等组成。其特点为：耐电压和绝缘电阻较高，介电常数和介电损耗较大，难燃，耐油，耐电晕，耐化学腐蚀和耐水，通过配方设计PVC电缆料的性能变化很大，可制造出耐热型（105℃级）、耐寒型、耐油型、难燃型、特软型和无毒型的聚氯乙烯电缆料，可适用于小于或等于1 000 V电压的电线电缆和局内通信电缆的绝缘和护套层，也可应用于6 000 V电缆的绝缘和护套层。绝缘级和护套级聚氯乙烯电缆料的分类及特点见表2.11-55。聚氯乙烯电缆料执行原轻工部部颁标准SG 22—73。

生产聚氯乙烯电缆料的最佳工艺流程：原料称量⟶高速混合⟶低速混合⟶单螺杆挤出机挤出造粒⟶冷却⟶电缆料。

聚氯乙烯电缆料原料典型配方参见表2.11-56。

表 2.11-55　聚氯乙烯电缆料的分类及特点

类别		性能特点	最高使用温度/℃	主要应用范围
绝缘级	绝缘级	电绝缘性好，有一定耐热性和柔软性	70	通信、控制、信号及低电压电力电缆绝缘
	普通绝缘级	有一定的电绝缘性，较好的柔软性及耐气候性，价格低廉	70	室内固定敷设电线，护套软线 450/750 V，农用电线绝缘以及仪表安装线绝缘
	耐热绝缘级	较好的耐热性、耐气候性和耐热变形性，电绝缘性好	85/105	耐热要求较高的船用电缆和电力电缆（85℃），航空导线和安装用线（105℃）的绝缘
	高电性能绝缘级	较好的电绝缘性，绝缘电阻高，介电性能好	70/85	电压为 6 000 V 级的电力电缆的绝缘
护套级	普通护层级	有足够的机械强度，耐热，耐老化	70	橡皮及塑料电缆的护套
	耐寒护层级	较高的耐寒性和低温柔软性	70	户外及耐寒电线电缆护套
	柔软护层级	较高的柔软性和耐寒性	70	耐寒柔软的电线电缆护套
	耐热护层级	耐热性优良	80/105	耐热的电线电缆护套

表 2.11-56　聚氯乙烯电缆料原料典型配方（质量配比）　　份

原料名称＼配方	绝缘级	普通绝缘级	耐热绝缘级/105℃	高电性能绝缘级	耐热护层级/105℃	普通护层级	柔软护层级	耐寒护层级
PVC（SG1 或 2 型）	100	100	100	100	100	100	100	100
邻苯二甲酸二异癸酯	45	30	—	—	—	35	30	10
碱式硫酸铅	3	3	3	6	4	3	—	3
碱式亚磷酸铅	3	3	3	—	2	3	—	4
硬脂酸钡	1		—	—	—	2	3	—
硬脂酸铅	0.3	0.5	1	—	1	—	—	1
硬脂酸钙	—	-15	—	1.5	1	—	—	1
烷基磺酸苯酯	—	20	—	—	—	—	—	20
偏苯三酸三辛酯	—	0.5	—	—	60	—	—	—
氯化石蜡	—	5	5	—	—	2	—	5
碳酸钙	—	5	0.5	—	—	2	—	5
煅烧陶土	—	—	—	5	—	—	—	—
双酚 A	—	—	—	0.3	0.5	—	0.2	0.5
环氧酯	—	—	—	—	—	—	6	—
癸二酸二（2-乙基己酯）	—	—	—	—	—	10	30	30
磷酸三甲苯酯	—	—	—	—	—	10	—	—
硬脂酸镉	—	—	—	—	—	—	2	—

2）聚乙烯电缆料　聚乙烯电缆料的体积电阻率高，化学稳定性好，主要作为电力电缆。聚乙烯电缆料品种有交联聚乙烯、半导体聚乙烯、泡沫聚乙烯、耐高压聚乙烯、阻燃聚乙烯、耐光聚乙烯、耐热聚乙烯等。交联聚乙烯比聚乙烯的耐热性高、不熔融、耐环境应力龟裂性和耐化学腐蚀性改进大，因此适用于作耐热电力电缆的绝缘层。交联聚乙烯中添加填料，可进一步改善耐热性和耐电晕性。泡沫聚乙烯适宜用作通信电缆的绝缘材料。改变发泡程度，可获得多种介电常数比聚乙烯低的绝缘材料。

聚乙烯电缆料生产工艺流程以混合、双螺杆挤出机塑化造粒较为先进。几种聚乙烯电缆料原料的典型配方参见表2.11-57。聚乙烯电缆料生产工艺控制条件：挤出温度 160～220℃；水下切粒，水温 50～70℃。

3）聚丙烯电缆料　聚丙烯是最轻的一种电缆绝缘材料（密度为 0.9～0.91 g/cm³），机械强度大，耐热性高，可以在110℃条件下连续工作，非极性材料，电绝缘性好，宜用作于高温、高频、特种（小直径多芯）电缆的包覆材料。

表 2.11-57　几种聚乙烯电缆料的典型原料配方（质量份）

原料名称＼配方	交联聚乙烯绝缘级	交联聚乙烯护层级	黑色低密度聚乙烯护层级	半导体聚烯乙绝缘级
LDPE（MFR1.5）	100	100	100	50
聚异丁烯	—	—	—	50
丁基橡胶	—	—	10	70
交联剂 DCP	2	2	—	—
抗氧剂 1010	—	0.2		
抗氧剂 DNP	0.5	—	0.1	—
抗氧剂 RD	—	—	—	0.5
辅抗氧剂 DSTP	—	0.4	—	—
抗氧剂 300	—	—	0.3	—
乙炔炭黑	—	80	—	—
热裂炭黑	—	—	—	50
槽法炭黑	—	—	2.6	—
氯化石蜡（氯含量 31%）	—	—	—	80
碱式硫酸铅	—	—	—	3
碱式亚磷酸铅	—	—	—	2

聚丙烯电缆料生产原料一般根据电线电缆或挤出涂层用途及使用性能要求选用均聚或共聚 PP 树脂牌号，MFR 为 1.5～14 g/(10 min)。由于 PP 耐老化性能较差，配方必须加入抗氧剂和光稳定剂，要求原料的纯度高，不含杂质。典型的聚丙烯电缆料配方见表 2.11-58。

表 2.11-58 典型的聚丙烯电缆料配方

原料名称	配比（质量份）	原料名称	配比（质量份）
PP	100	紫外线吸收剂 UV-531	0.2～0.5
抗氧剂 1010	0.5	草酸二酰肼	0.1～0.5

4）氟塑料电缆料　氟塑料的品种很多，目前用于电线电缆绝缘的有聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、聚全氟乙丙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物、偏二氟乙烯和三氟氯乙烯的共聚物及三氟氯乙烯和乙烯的共聚物等。氟塑料具有良好的电绝缘性，耐高低温性、耐水和化学药品性，用于制造各种耐高温航空导线、油井电缆、地球探测电线、加热电缆、电磁线、射频同轴电缆等。氟塑料电缆料目前尚无国家或部颁标准，各生产企业执行各自的地方标准。

氟塑料电缆料一般根据用途选用树脂牌号，用聚四氟乙烯作原料时，需适当加入含氟加工改性剂混合，其他氟塑料有时也需适当加入含氟加工改性剂混合。不论哪种氟塑料，均可不进行塑化造粒加工工序，直接挤出涂层。

3.2.2 塑料电线电缆

（1）生产工艺流程

塑料电线电缆生产工艺流程如图 2.11-54 所示。

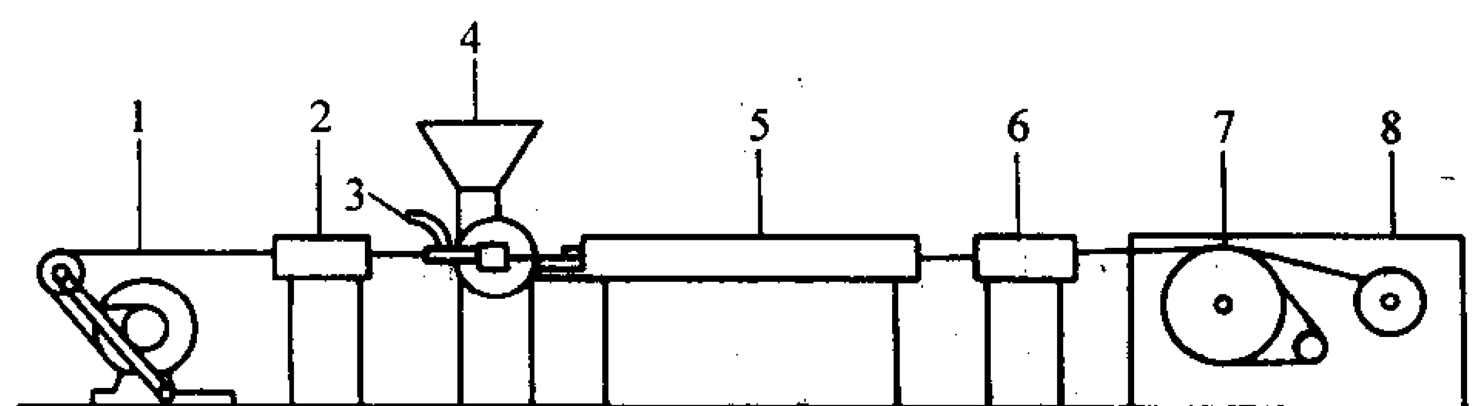


图 2.11-54 塑料电线电缆生产工艺流程图
1—线料；2—预热；3—真空；4—挤出机；5—冷却槽；6—火花测试仪；7—绞盘；8—卷绕

电线电缆生产即线芯包覆过程，线芯是由送料装置经矫正机和预热器进入直角式口模的导线器，从挤出机送出来的熔体绕线芯而形成管状物，并在口模的成形段紧密地贴合，已被包覆的线芯离开口模进入水槽冷却，再经过绝缘检验机，牵引轮引到卷绕机上卷绕成圈。线芯有铜和铝两类，单根线芯的直径分别有 1.76 mm、2.24 mm、2.73 mm 等。包覆层及线芯用料量的比例随着包覆层厚度及线芯直径而异，例如上述三种规格的线芯包覆塑料后所得的电线直径分别为 3.0 mm、3.6 mm、4.3 mm。

（2）主要设备

1）挤出机　生产塑料电线电缆一般选用 ϕ30 mm～ϕ200 mm 规格的挤出机，不同规格单螺杆挤出机与线缆外径关系参见表 2.11-59。对螺杆长径比无严格要求、使用较长的长径比螺杆，可在高速下进行操作。

表 2.11-59 不同规格挤出机与线缆外径关系 mm

螺杆直径	30	45	60	90	150	200
电缆外径	—	—	—	<30	14～50	30～100
电线外径	1.2～2	2～5	5～15	—	—	—

2）机头　在生产塑料电线电缆中，均采用转角式机头，挤出机螺杆的轴线与线材的角度有 90°、60°、45°和 30°，较小的角度对塑料的包覆较为有利。图 2.11-55 为直角机头结构示意图。

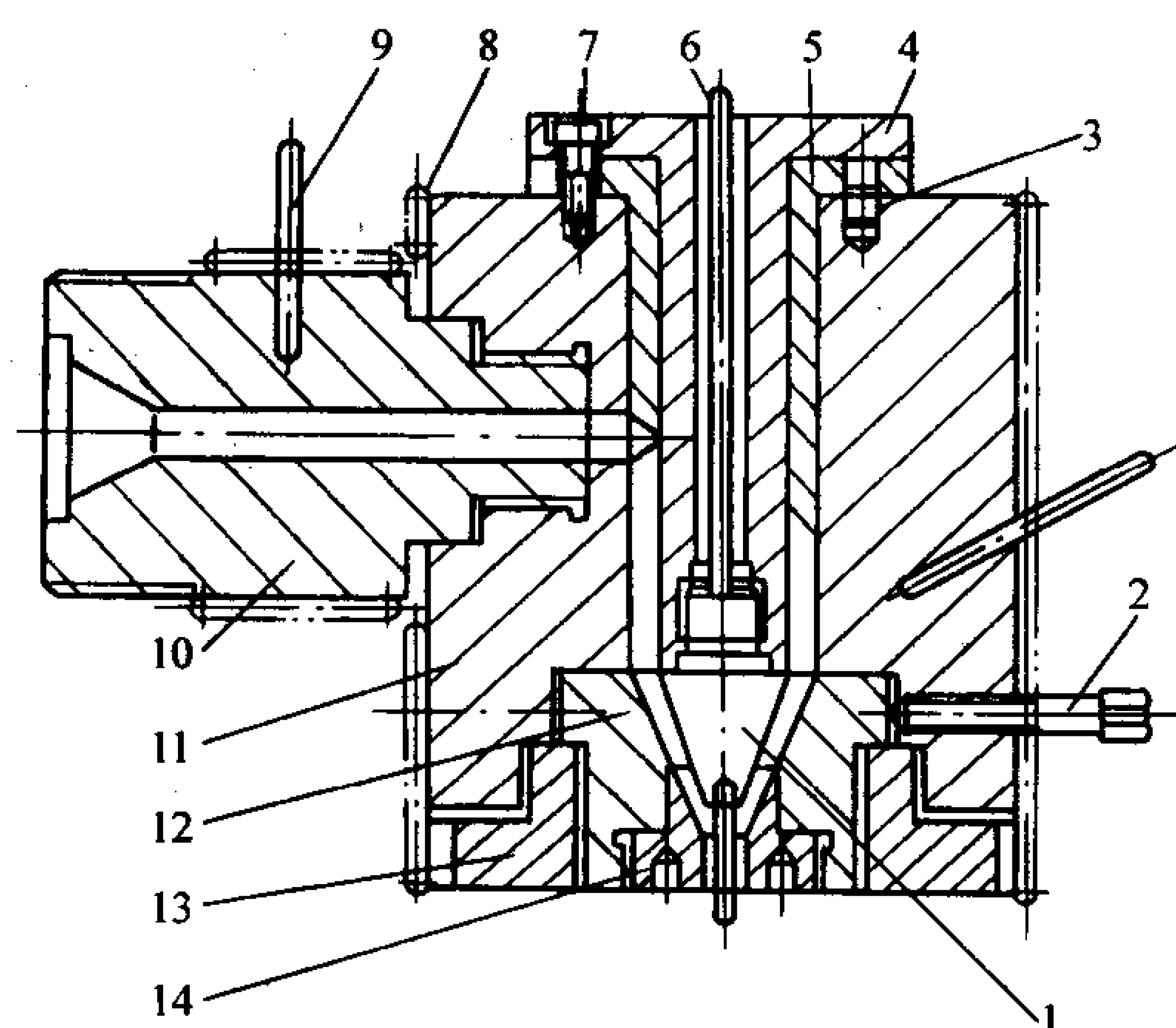


图 2.11-55 塑料电线电缆包覆机头结构示意图
1—分流锥；2—调节螺栓；3—销钉；4—芯棒；5—模套；6—铜线；7—内六角螺钉；8—加热装置；9—温度计；10—机颈；11—机体；12—口模套；13—锁母；14—口模

塑料电线电缆包覆机头，从塑料熔体对线芯受压力情况，可分为挤压式机头和管式机头。挤压式机头，如图 2.11-56 所示，特点为熔体对线芯有密切的接触和黏附，主要用于生产电线。管式机头（图 2.11-57）则是管形机头内径较大，熔体先成为一个管坯，在机头内管坯内表面与线芯不接触，然后，在管与线芯之间抽真空，管即收缩在线芯上，这种机头常用于已经包覆有绝缘层的电线上，即生产有护套层的电线和电缆。塑料电线电缆包覆模头用钢材与管材

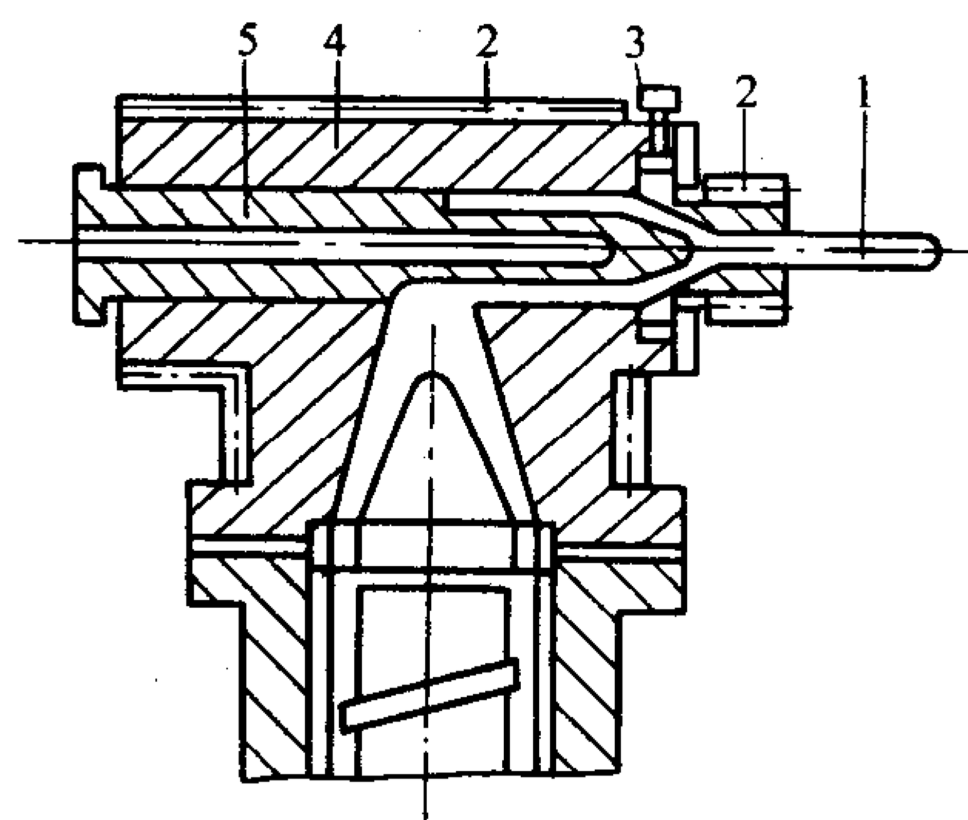


图 2.11-56 挤压式机头结构示意图
1—包覆制品；2—口模；3—调节螺钉；4—机头体；5—导向棒

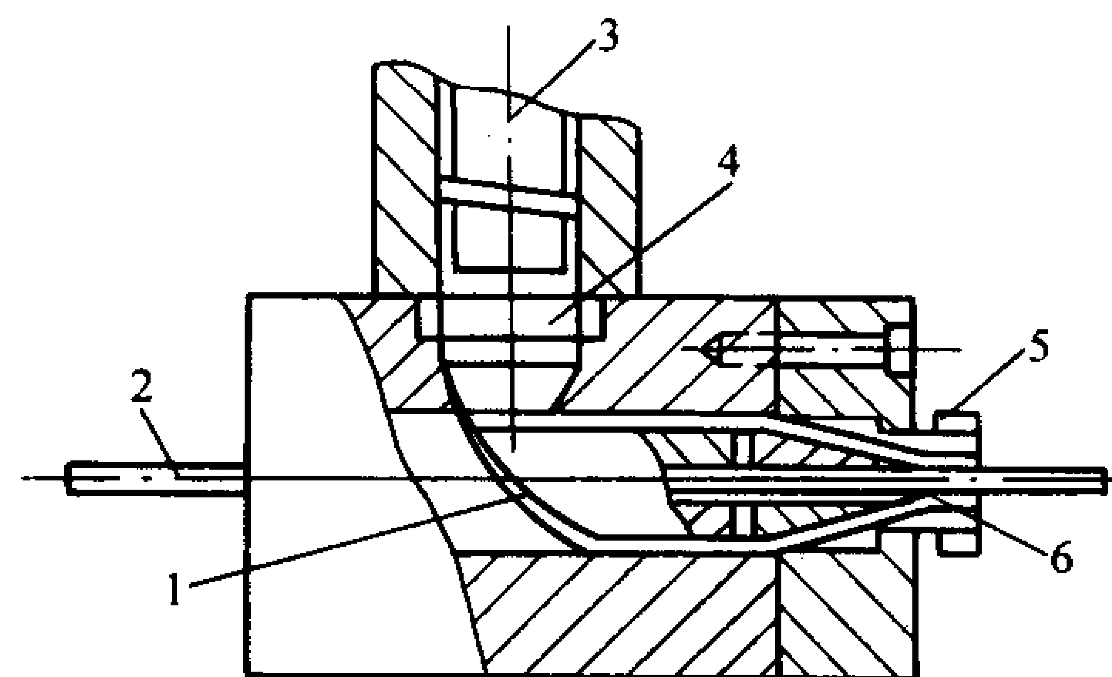


图 2.11-57 管式机头结构示意图
1—螺旋面；2—芯线；3—挤出机；4—多孔板；5—电热圈；6—口模

模头相同，通常使用 4 100 系列准不锈钢材料，对腐蚀性树脂则使用 300 系列的不锈钢材料，线材引导装置采用抗磨损的钨工具钢。

3）其他辅助装置　供线装置通常是双辊装置。用同步驱动方式将两只绞盘联系在一起，以至于金属线能保持恒定

的拉伸，并且在张紧的条件下经过口模。

对于较轻的表面塑料，不需要配拉力机。对于较重的线材，在第二只绞盘和卷架之间设置拉力机。在生产大量电缆的场合下，有些卷绕和绞盘装置必须制成大直径大容量，并且需要较大的设备以提供重电缆所需要的拉力。

对于高速塑料电线电缆生产线，冷却水槽长度可达30 m以上，冷却水为常温水。

交联聚乙烯包覆线自冷却定型后，进入封闭式热处理烘道进行交联处理。烘道长约40～50 m，烘道由蒸汽加热，蒸汽加热烘道一般向下倾斜约35°。

(3) 工艺控制

几种塑料电线电缆的生产工艺控制条件见表2.11-60。

表2.11-60　几种塑料电线电缆的生产工艺控制条件

材料名称		螺杆直径/mm	螺杆长径比	挤出机温度/℃			机头温度/℃
PVC	绝缘级	40～50	16～20	130～150	160～180	170～180	175～185
	护套级	40～50	16～20	130～140	150～170	160～180	165～175
PE电线电缆		45～65	18～20	140～160	160～180	170～190	180～195
PP电线电缆		45～65	18～20	140～160	180～200	220～240	200～210

线芯在进入包覆机头之前必须经过预热，预热温度为90～130℃；根据塑料品种决定放线速度和冷却水温度和水槽长度。放线速度与牵引速度相同，一般为1 400～2 400 m/h。冷却水温度控制在30～60℃。

对于交联PE电线电缆，包覆线缆经冷却后便进入封闭式热处理烘道，蒸汽压力控制在约1.47 MPa为宜。

塑料电线电缆生产中常见的不正常现象、原因及对策参见表2.11-61。

表2.11-61　塑料电线电缆生产中常见的不正常现象、原因及对策

不正常现象	原因	对策
表面粗糙	1）在生产规格较小电线时出现熔体破裂 2）混合不均匀 3）料内存在水分 4）挤出温度偏低	1）加长口模平直部分长度或降低螺杆转速 2）提高挤出压力，充分混料或使用浅螺纹的螺杆 3）料充分干燥 4）提高挤出温度
纵向厚度波动	1）挤出机运转不均匀，料不均匀 2）牵引装置运转有波动 3）温度波动	1）调整挤出机转速，混料均匀 2）校正牵引装置的稳定性和牵引辊 3）调整物料和模具温度，并调节挤出压力
塑料层偏心	1）模具未调节好 2）模头内有冷料或局部料过热 3）在自重下，塑料有垂伸现象	1）变更螺栓及调节温度，或用中心螺栓来调节 2）模头加热均匀，达到预热温度 3）加强冷却或改用高黏度树脂
绝缘层有气泡	1）料中有水分、挥发分，料分解或夹入空气 2）冷却过快，收缩	1）原料干燥除去水分，选用挥发分少的原料，降低成形温度 2）提高冷却水温度
导线与塑料层分离	1）导线与塑料层黏合性差 2）导线污染或有水分 3）由于冷却过快使塑料急速收缩	1）导线预热或提高挤出温度 2）对导线进一步预热或在进入模头之前清洗 3）提高冷却温度
表面有砂眼颗粒及杂质	1）树脂中鱼眼过多 2）材料中有杂质	1）更换树脂牌号，选用鱼眼少的树脂 2）材料过筛，改善混料条件，清洗机头

编写：吴智华（四川大学）

第12章　注塑成形

1　概述

注塑成形技术的工艺特点可归纳如下：

1）生产效率高，如大屏幕电视机外壳注塑成形仅需要1 min，而对于小型制品则一模可以同时成形数十个制品；

2）劳动强度相对较低；

3）制品无需修整或仅需少量修整，如可以消除飞边，自动切除浇注系统等；

4）可以成形形状较为复杂的制品；

5）废料损耗相对较小，对于热塑性塑料，浇注系统可以再利用。

注塑成形技术的发展趋向如图2.12-1所示。



图2.12-1　聚合物注塑成形技术的发展趋势

2　工艺种类及其特点

2.1　普通注塑成形

塑料的注塑成形是将粒状或粉状塑料从注射机的料斗送入加热料筒，经充分塑化后由喷嘴注入闭合的塑模中，形成与塑模型腔相同的形样。冷却（或固化）后，开模取出制件，其过程可由图2.12-2表示。

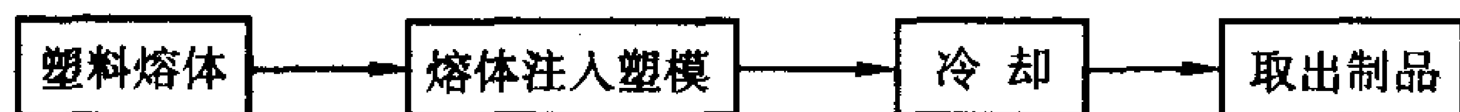


图2.12-2　注塑成形的加工步骤

完整的注塑成形工艺过程包括：成形物料准备（预处理）、注塑成形、制品的热处理和调湿处理（后处理）等三个阶段。

1）成形前的准备　包括成形前对原料的预处理、料筒的清洗、嵌件的预热、脱模剂选用等多个步骤。

2）注塑成形　包括物料的塑化、流动与冷却等多个过程。

3）制件的后处理　包括退火处理、调湿处理等。

具体的注塑成形过程如图2.12-3所示。

2.2　气体、水辅助注塑成形

1）气体辅助注塑成形　气体辅助注射成形技术（GAIM）最早可追溯到1971年美国人尝试加气注射成形制造厚中空鞋跟。20世纪90年代气体辅助注射成形技术才作为一项成功技术进入实用阶段。

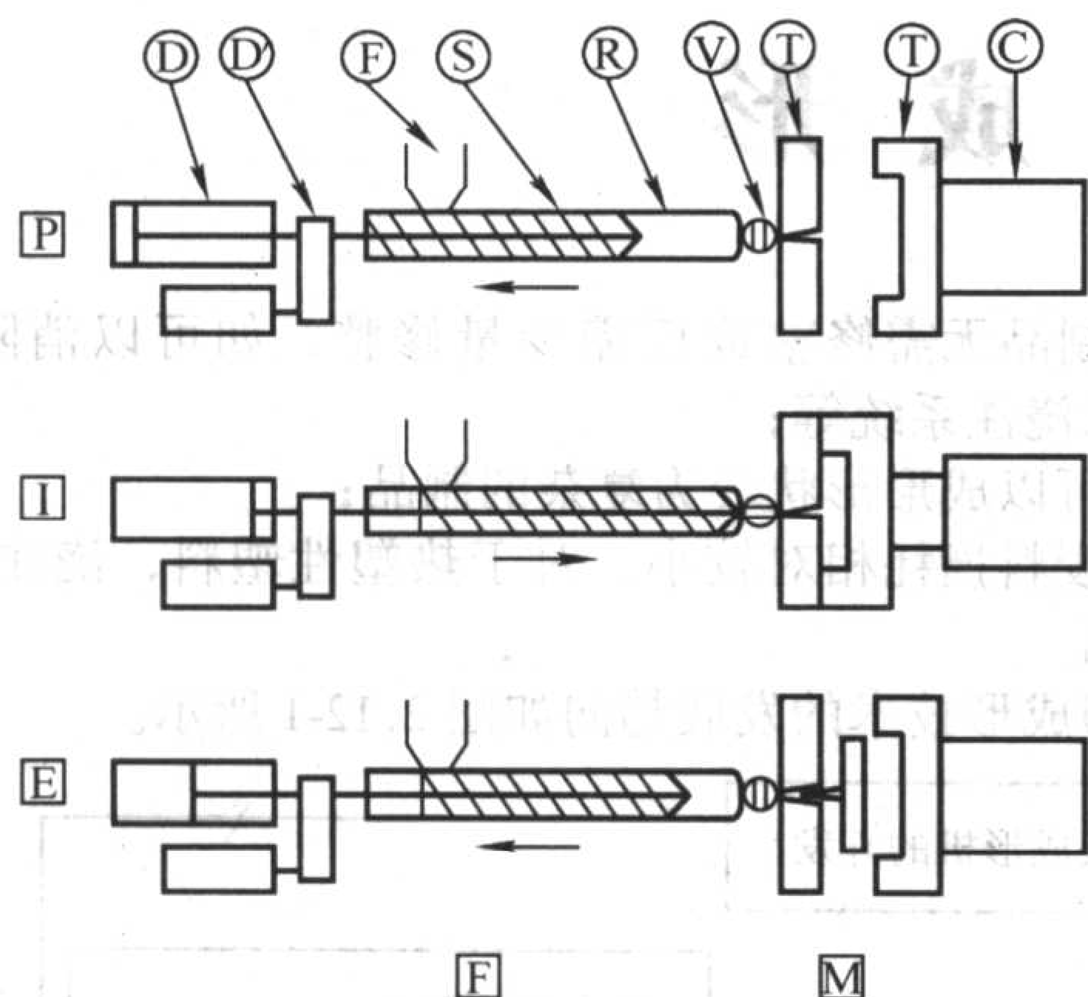


图 2.12-3 聚合物注塑成形过程

GAIM 是当注射机向模具腔内注入熔融树脂后，再注入高压气体（N_2），由气体将树脂充实到模具型腔的各壁面并从熔融树脂内部进行保压，最后冷却定型成中空的塑料制件。

GAIM 可根据气体进气位置分为由喷嘴进气和模具进气两种；也可根据产生气体压力方法不同分为连续和不连续两种方法。但是不论哪种方法，其工艺过程都是一样的，包括：①熔体注射，将高分子熔体注入型腔内，直至熔体充满型腔的 60%～95%。具体注射量随产品而异，由计算机辅助工程（CAE）分析和实验确定。②气体注射，把高压惰性气体（一般为氮气）注入熔体的芯部。熔体流动前沿在高压气体的推动下继续向前流动，最终充满整个型腔。高压气体取代熔体在制件内部形成中空截面。③气体保压，气体保持较高的压力水平，使制件在均匀的保压压力作用下逐渐冷却。在冷却阶段，气体由内向外施压，保证制品外表面紧贴模壁，并通过气体两次穿透从内部补充因熔体冷却凝固带来的体积收缩。④排出气体和制件顶出，经过冷却，制件具有了足够高的刚度和强度，此时排出气体，制件顶出并利用回收装置使一部分气体可以重复使用，其余排入大气。如图 2.12-4 所示。

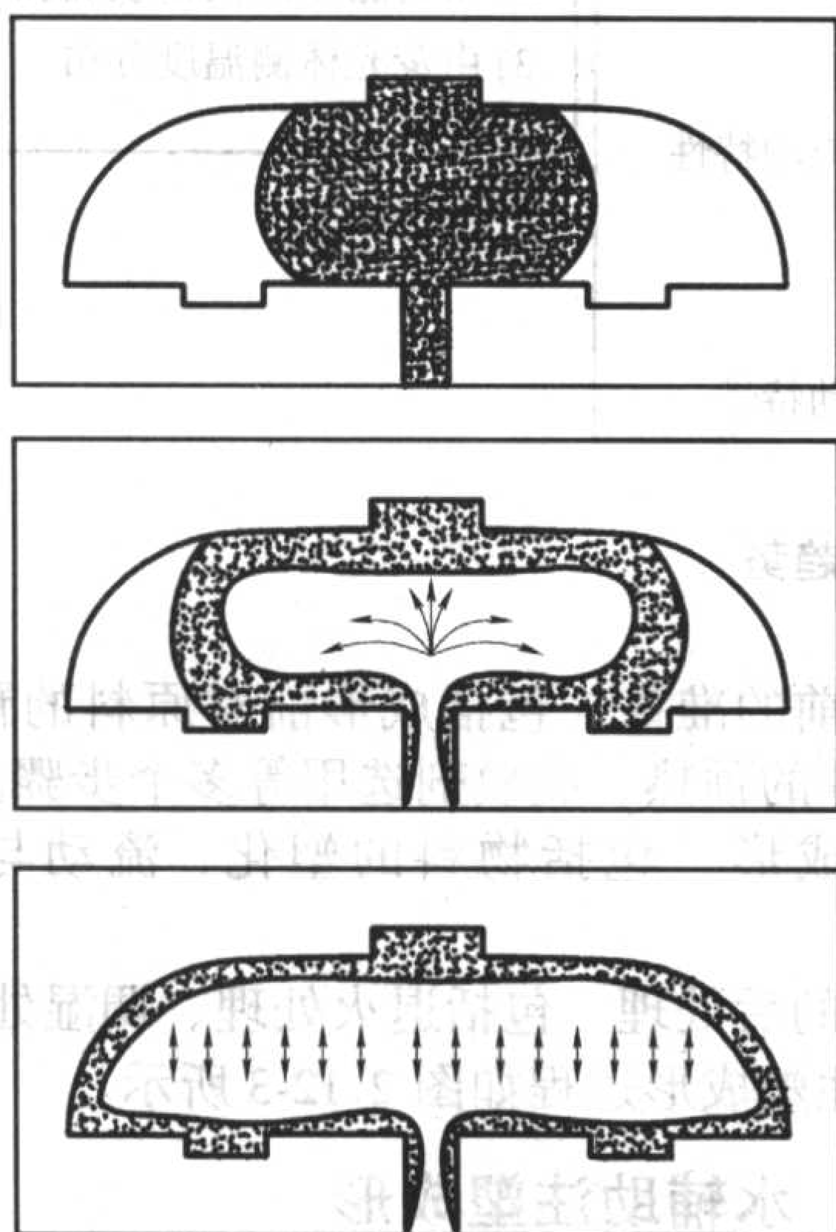


图 2.12-4 气体辅助注塑成形过程

气体辅助注塑成形优点如下：①可以保证壁厚差异较大制品的成形质量；②注射压力低，仅有普通注射成形压力的 10%～70%，节能；③能消除缩痕，提高制品表面的质量；④可简化浇注系统，有些甚至可省去冷却、加热流道系统；⑤减小制品成形应力和翘曲，提高制品强度和刚度；⑥生产需要特殊的中空形状而机械抽芯又无法办到的产品；⑦成形时间较快，生产效率高；⑧可以减轻制品重量，节约原料，降低成本（约 20%～40%），提高结构整体性。

但是气体辅助注塑也存在一些缺点：①工艺参数大量增多；②需要使用 GAIM 专用设备（包括注射机或注嘴、模具及净化的氮气等）；③需具有较高素质的产品和模具设计工程师以及操作工人；④成形过程中，经常会造成气针堵塞、气路不畅等问题，如成形较长流程的制件时，由于熔体迅速地冷却，使压力传递困难，此时所需的注射压力及速度较高，所需设备的质量及价格也较高，提高生产成本；⑤进气设置会形成痕迹和空洞，当影响制件外观时，需要进行涂敷处理，气孔一般都会要求封闭，因此增加了工序。

气体辅助注塑成形技术广泛应用于家电、汽车、航天、办公用品和日用品。其制品大致分为三类：棒状，板状，特殊形状。例如棒状的衣服架、斧柄、沙滩椅腿；板状的汽车仪表板、电视机外壳、洗衣机外壳、大型家具；特殊形状的汽车车窗滑槽、方向盘、门把手、手提式电脑后板等。

2）水辅助注塑成形　水辅助注射成形技术（water-assist-injection-technology）是由世界著名的德国 IKV 塑料研究所开发提出。这项技术可成形厚壁截面、形状复杂的管状制品。水辅助注射成形是 IKV 公司在气体辅助注射成形技术基础上开发的新技术，是用水代替氮气辅助熔体流动，最后利用压缩空气将水从制件中压出。与气体辅助注射成形相比，水辅助注射成形能够明显缩短成形时间，减小制品壁厚，可应用于任何热塑性塑料，包括那些分子量较低、容易被吹穿的塑料，且可以生产大直径（40 mm 以上）棒状或管状空心制件。例如，对于直径为 10 mm 的制件，生产周期可从 60 s 减至 10 s（壁厚 1～1.5 mm）；而直径为 30 mm 的制件，生产周期则可由 180 s 减到 40 s（壁厚 2.5～3.0 mm）。

2.3 结构泡沫塑料成形

结构泡沫塑料是指一种具有坚韧致密表层，内部呈均匀微孔泡沫结构的发泡材料。该类材料具有密度小（一般密度在 0.1～0.6 g/cm^3）、强度和刚度均较好、尺寸稳定性好等优点，特别适于生产大而厚的热塑性塑料制件，一般用于大型家用电器外壳、电脑台板、复印机支架、底座、建筑材料、隔热、防噪材料等。

2.3.1 结构泡沫塑料的注射成形方法

结构泡沫塑料注塑成形方法（即“TSG”法）产生于 20 世纪 60 年代。简单归纳起来，可进行如下分类：

结构发泡注塑
- 单组分
  - 低压注塑成形
  - 高压注塑成形
- 双组分—共注塑成形

结构泡沫塑料注塑成形方法的优点：①制件抗弯曲能力很强；②可生产复杂的大型厚制品，无变形和翘曲的趋向；③制品的绝热、隔音性好；④制件的密度减少 10%～30%，质轻。这种成形方法的缺点：①夹层结构不确定；②在流动方向上存在密度梯度；③表面质量较差。

（1）单组分结构泡沫塑料的成形方法

1）低压结构发泡成形　低压结构发泡注塑成形又称 ME 法（Mizsui Expansion process），其特点是模腔压力低，为 1.96～6.9 MPa。在低压结构发泡注塑成形中，模腔的充料量只占模腔容积的 75%～85%，进行所谓饥饿注射（或称为欠料注射）。具体的工艺过程一般为：将化学发泡剂与热塑性树脂均匀混合，在料筒中融熔塑化，使发泡剂均匀扩散到塑料

熔体中去。在注射过程中，由于熔体经过喷嘴时发生强烈的剪切作用，物料因彼此之间摩擦生热，使发泡剂分解；由于快速充模，模壁压力高，冷却快，制品表层的发泡少，芯层却因冷却慢而充分发泡。如图 2.12-5 所示。

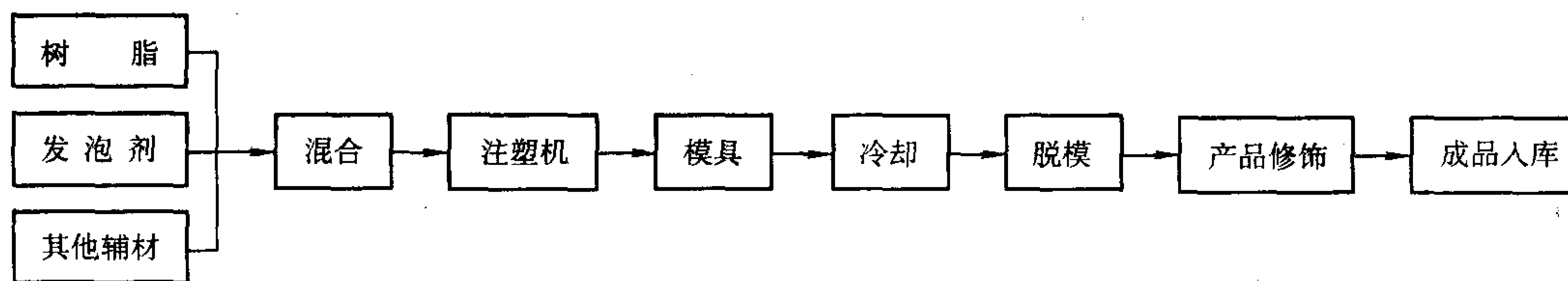


图 2.12-5 低压结构发泡注塑成形框图

所选用的化学发泡剂如表 2.12-1 所示。

表 2.12-1 化学发泡剂类型

名称	结构式	分解温度/℃	发气量/$mL\cdot g^{-1}$
碳酸氢钠	$NaHCO_3$	60 ~ 150	270
偶氮二甲酰胺（AC）	$NH_2CO—N═N—OCH_2N$	200	200
偶氮二羧酸钡	$\begin{matrix} N—COO \\ \| \\ N—COO \end{matrix} \rangle Ba$	250	180
偶氮双异丁腈（ABN）	$(CH_3)_2C(CN)—N═N—C(CN)(CH_3)_2$	110	130

通常选用分解速度快、发气量大、无毒、无害的偶氮二甲酰胺（AC），AC 的用量关系到产品的发泡倍率、泡孔结构，对产品表观质量影响也很大。AC 用量范围为 0.1% ~ 0.2%时，基本看不出发泡现象，或只有极微发泡，用量超过 1%时，则制品的芯层产生连续粗孔，外观质量毛糙。

① UCC 法 美国联合碳化合物公司（简称 UCC）研制成以氮气为发泡剂的低压注射模塑方法。该法加工原理如图 2.12-6 所示，注射机塑化装置由挤出机并储料缸两部分组成。挤出机用于加热熔融物料成熔体和输送混合熔体到储料缸。储料缸用于储存和注射混合熔体，用作发泡剂的压缩氮气直接通入挤出机料筒内的熔体中。储料缸应保持熔体温度，并通过柱塞对熔体加压，防止混合熔体注射前膨胀。当

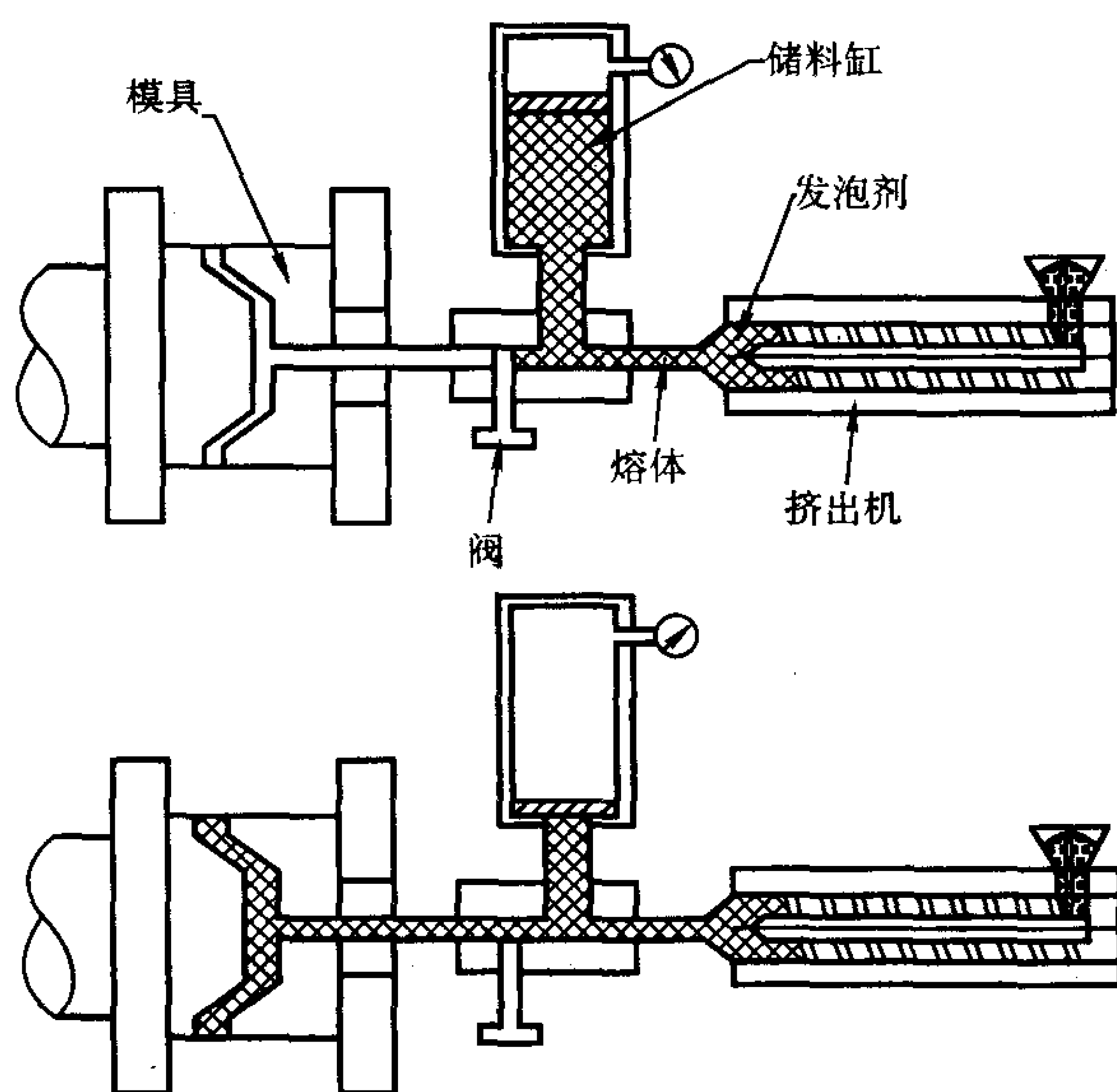


图 2.12-6 UCC 法加工原理

储料缸中蓄积一定量的混合熔体时，即可注射。对储料缸活塞加压，然后打开闭锁喷嘴，以低的注射压力将混合熔体注入型腔，混合熔体借助夹带的气体膨胀充满型腔形成带密实表层的泡沫制品。

② TSG 法 TSG 法是欧洲国家用于结构泡沫塑料制品加工的一种低压注射模塑方法。加工原理类似 UCC 法，所不同的是注射压力高于 UCC 法。大多数使用化学发泡剂，但也能使用惰性气体。

③ GE 法 工作原理是注塑前预先在模内充气至一定值的压力，使模腔内形成反压，然后打开闭锁喷嘴，快速向模内注入熔体，同时开启放气阀数秒内排尽模内气体，使模内熔体快速膨胀发泡。

2）高压结构发泡成形 高压结构发泡成形的模腔压力一般为 6.9 ~ 14.7 MPa，而一次注塑量等于模腔的容积。

实现高压结构发泡成形的途径包括以下几点：a. 塑化的聚合物与发泡剂混合熔体快速注满型腔，型腔压力高于低压注射模塑型腔压力；b. 注射前应防止熔体内发泡剂分解和逸出；c. 注射时模具型腔壁面温度应保持在加工塑料的软化温度以上。

① USM 法 美国联合制鞋机公司（简称 USM）研制成的一种结构泡沫塑料制品高压注射模塑方法。该方法类似普通注射模塑。化学发泡剂与加工料预先混合均匀，加入注射机料筒加热熔融成熔体，熔体随着旋转螺杆移至料筒前部。为防止熔体内发泡剂提前分解而发泡，注射前熔体应保持在较低温度下。当料筒前部储存的熔体体积等于模具完全闭合的型腔容积时，即可注射。通过注射油缸加压，料筒内熔体高速注入并充满型腔。注射压力达到 105 MPa，熔体高速通过喷嘴，由于摩擦生热，熔体温度升高，熔体内发泡剂分解释放气体。为使型腔内熔体发泡，在熔体充填型腔过程中，启动锁模装置，使模具的动模分离一定距离，型腔容积增大，为熔体发泡提供空间，允许芯部熔体发泡。借助发泡压力使密实表层紧贴型腔壁面，制得表面平滑的结构泡沫塑料制品，如图 2.12-7 所示。

② TFM 法 美国联合化学公司研制成的一种结构泡沫塑料制品高压注射模塑方法，简称 TFM 法。该方法类似 UCC 法。含发泡剂的熔体在足够高压力下注人加热模具型腔。模具型腔壁面温度达到聚合物熔融温度。在型腔完全充满熔体情况下，利用储料缸注射柱塞后边使型腔中部分熔体退回储料缸，型腔内熔体量减少，压力下降，使制品从表面向芯部进行发泡。此时，模具停止加热并通水冷却，制品表层受温度下降和芯部发泡压力的作用，泡孔破坏，形成结皮表层。

（2）双组分结构泡沫塑料的成形方法

所谓双组分塑料制品是指制品表层和芯材采用同颜色或不同颜色的同种塑料材料或不同种塑料材料。英国卜内门公司于 1972 年研制成结构泡沫塑料制品夹芯注射模塑，简称 ICI 夹芯注射模塑法。注射机上两套平联塑化注射装置用一个特殊结构喷嘴联结。一套用来注塑表层，而另一套用来注塑芯层。

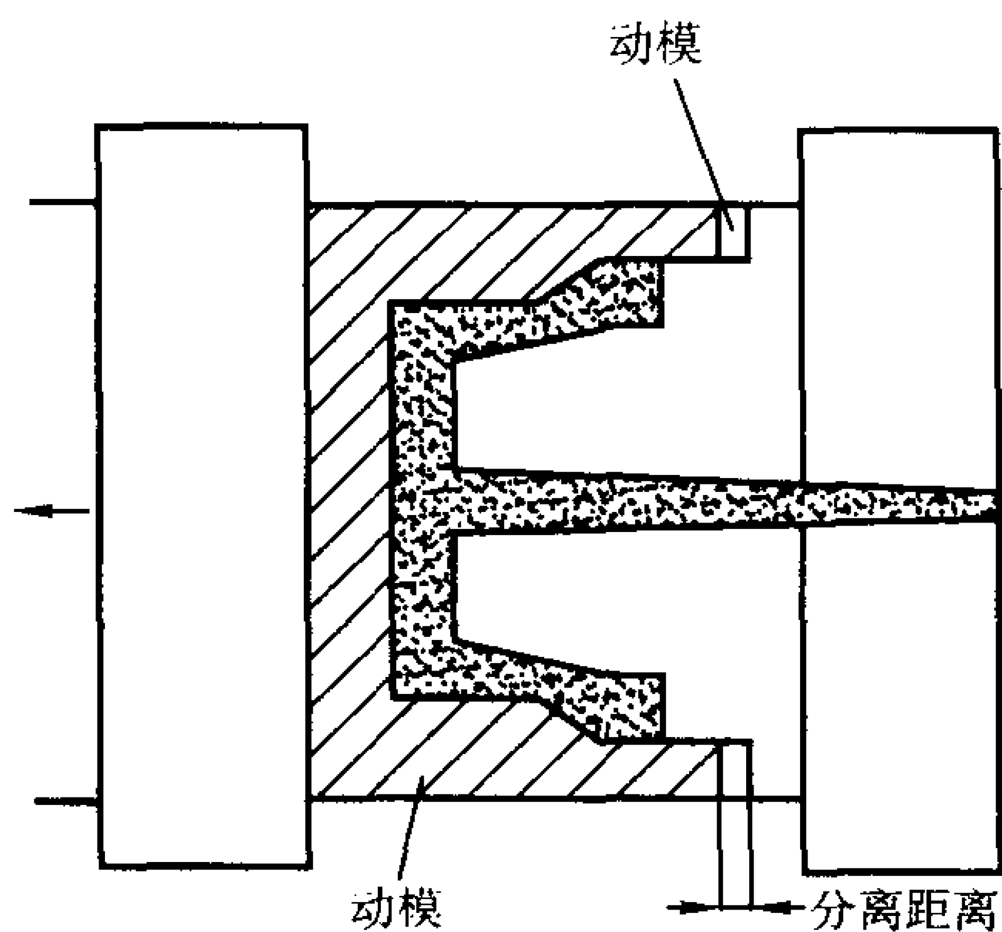


图 2.12-7 USM 法加工原理

双组分结构泡沫塑料制品的原料选择应遵循以下两个要求：①两种树脂的收缩率尽量相同或相近；②两种树脂的黏合力要强。

2.3.2 结构泡沫塑料注塑成形故障及解决方法

结构泡沫塑料注塑成形方法中常出现的故障和解决方法如表 2.12-2 所示。

表 2.12-2 结构泡沫塑料注塑成形方法中常出现的故障和解决方法

缺陷名称	解决方法	缺陷名称	解决方法
制件不完全	增加注射量 增大注射压力或速度 提高物料温度 改善排气 消除模具表面油污	产品毛丝	减少发泡剂用量 降低料温 降低背压 控制排气时间 提高模具内充气压力
产品缩瘪	增加发泡剂含量 提高物料温度 提高注射速度 减少注射量 改善排气	产品变形翘曲	检查冷却系统 延长冷却时间
		产品熔接痕	提高物料温度 提高模具温度 提高注射速率 改善排气

2.4 热固性塑料注塑成形

用于注塑成形的热固性塑料主要包括 PF（phenolics）、UP（unsaturated polyester）等，而美国、日本等国成功开发出多种用于注塑的优质热固性塑料，如无流道和无浇口，注塑用酚醛塑料。

在热固性塑料注塑成形过程中，原料通常以粒料的形式通过加料柱塞 4 加入料筒，往复式螺杆 5 起预热和塑化的作用。物料在料筒内的温度和停留时间应严格控制，以免物料在料筒内固化。固化过程以及其他化学反应通常在模具中完成。如图 2.12-8 所示。

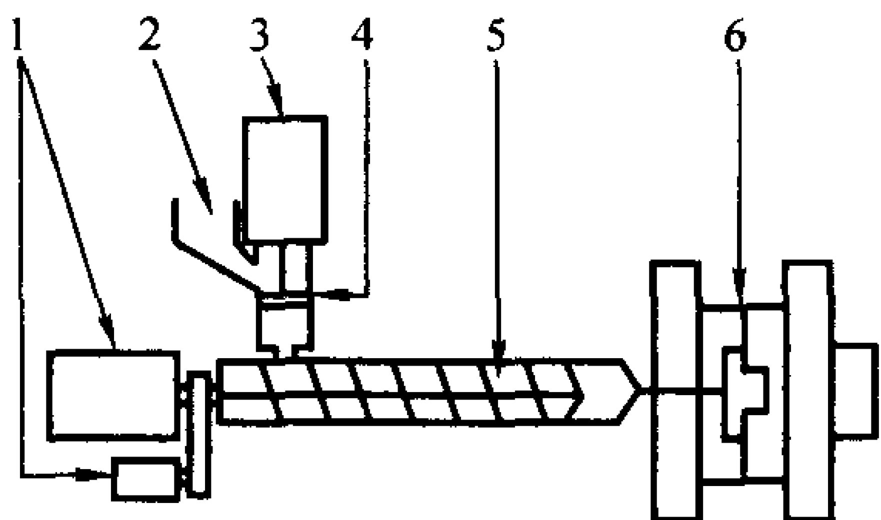


图 2.12-8 热固性塑料的注射成形
1—电机；2—料斗；3—强制加料装置；4—加料柱塞；5—螺杆；6—模具

热固性塑料的注塑原理就是将注塑型热固性塑料加入料斗中，塑料通过自重或强迫加料器进入料筒；通过对料筒的外加热和螺杆旋转时对塑料的摩擦热，对塑料进行加热，使之熔融而具有流动性；在螺杆的强大压力下将稠胶状的熔融料通过料筒的喷嘴注入模具浇口、流道并充满型腔；然后在高温、高压下进行化学反应，经一定时间保压，固化定型，打开模具，即得塑料制品。其注塑工艺流程如图 2.12-9 所示。

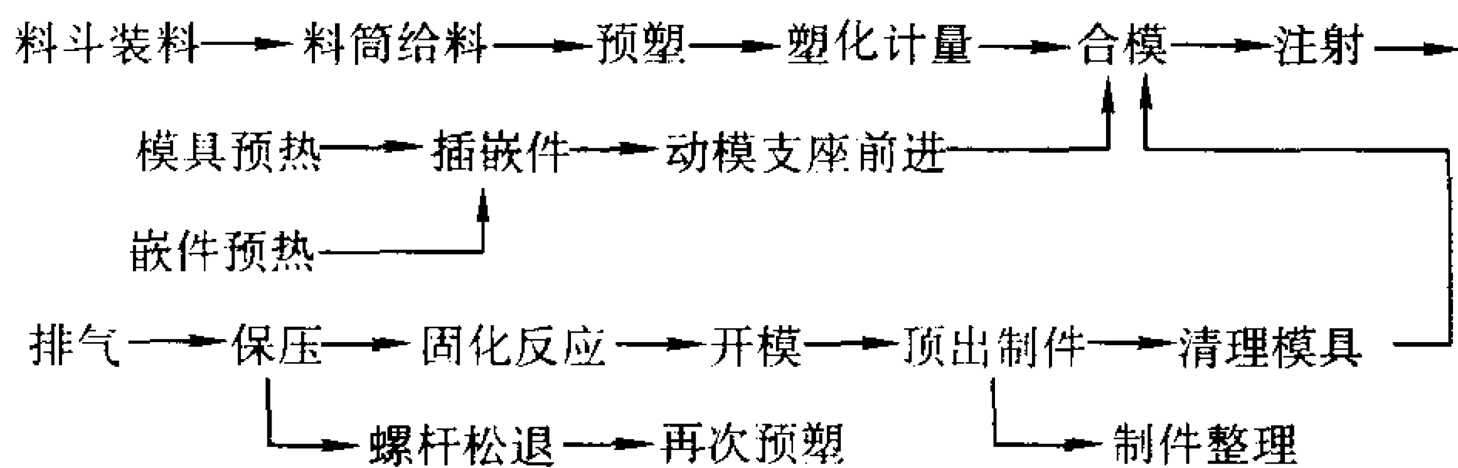


图 2.12-9 热固性塑料注塑工艺流程图

对于热固性塑料的注射成形，其工艺控制应从以下三方面进行。

1）物料的塑化　物料的塑化过程中应控制的工艺参数包括料筒温度、螺杆转速和螺杆背压等。

物料的塑化在料筒中完成，所以料筒温度控制是关键。目前一般采用的料筒温度为：进料端 30～70℃，熔料段 75～95℃，喷嘴 85～100℃，通过喷嘴的料温可达到 100～130℃。料筒的加热方式包括水加热（或油加热）、电加热、油电加热、工频感应加热等几种。

2）注射充模　注射充模过程中应控制的工艺参数包括注射压力、充模速度和保压时间等。

注射压力影响塑料制品的密度、力学强度和电性能等。注射压力应高一些，但如果注射压力过高，会提高塑料制件的内应力，使浇口附近的强度减弱，飞边增加，脱模困难。

充模速度随着注射压力而变化。充模速度快，使物料在浇口处的剪切作用增大，产生热量增多，可以提高料温，有利于固化。但充模速度过高，会使制品烧焦，阻止固化产生的低分子物质顺利排除制品，造成内部缺陷。

3）固化　固化过程中应控制的工艺参数包括模具温度、固化时间。模具温度一般控制在 150～220℃，且动模温度较定模高 10～15℃。固化时间一般与制品的壁厚成正比，形状复杂的制件需要适当延长固化时间。

热固性塑料的注塑成形方法，根据其成形方式、模具结构特点、原料特性，可以分成一般热固性注塑成形、无流道注塑成形、注压成形、反应注塑成形、液体注塑成形、模塑料注塑成形等。

2.5 注塑-压缩成形

塑料制品的注塑-压缩成形是以很低的锁模力，在压缩行程较大的模具空间注入熔融树脂，利用锁模力及模内型芯对物料进行压缩的成形方法，已广泛应用于激光唱盘、各类光学元件（如菲涅耳透镜等）、各类家用电气壳体、各类平板以及汽车（包括摩托车）零部件等领域。

2.5.1 工艺过程

在塑料制品的注塑-压缩成形过程中，熔融物料被注射到只扩大压缩行程的模具空间，因此，物料充填模具的过程是在低压模腔内受均等的流动压，见图 2.12-10。工艺过程如图 2.12-11 所示。

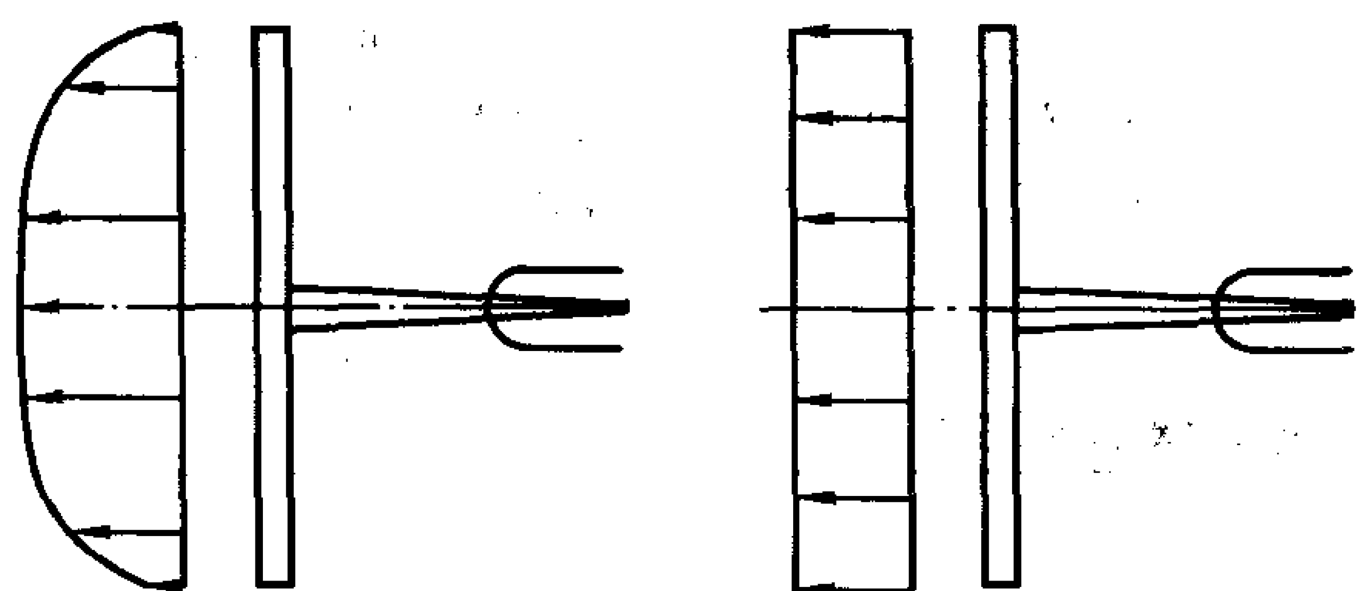


图 2.12-10 注塑-压缩成形物料充填模具的过程

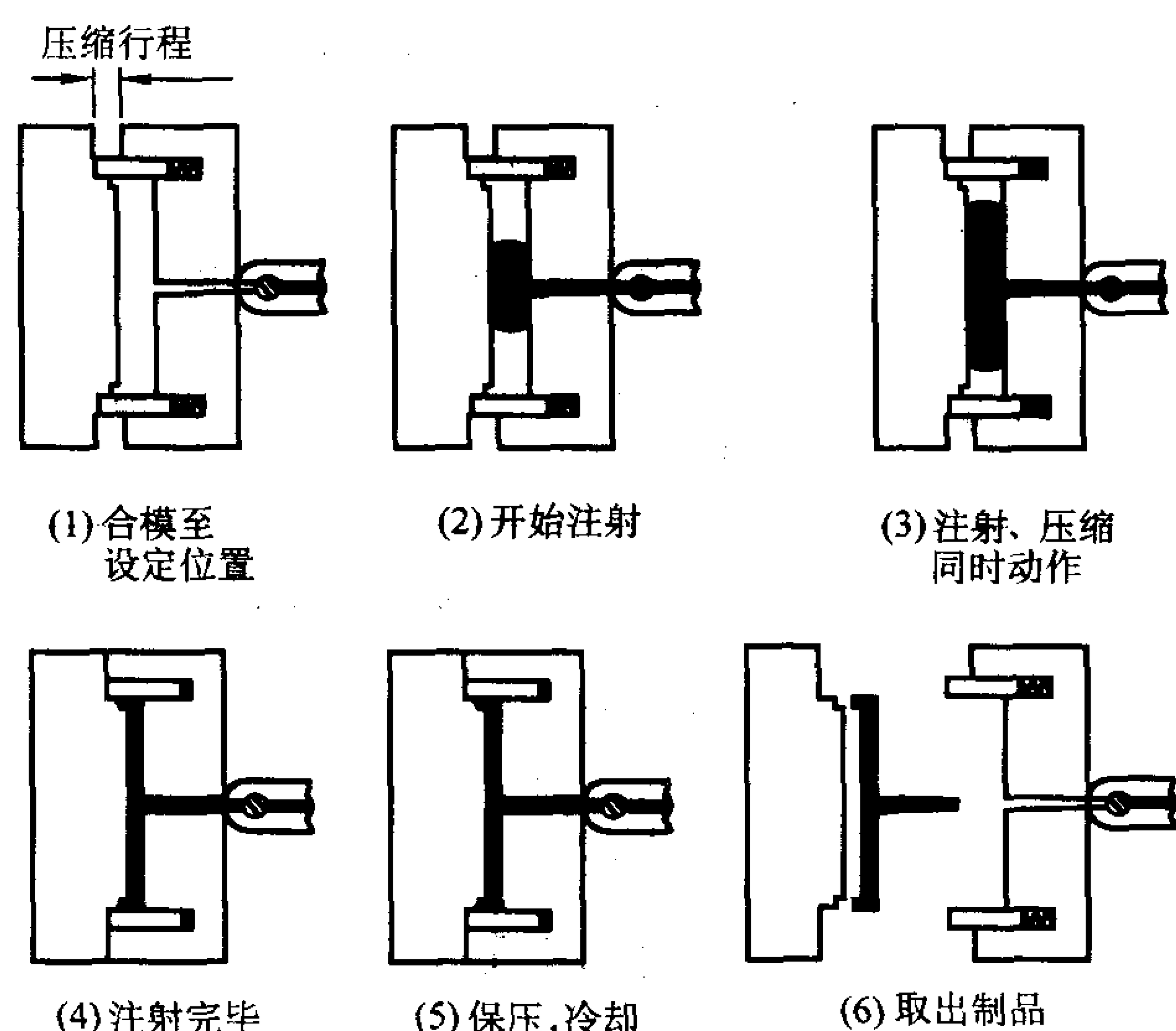


图 2.12-11 注塑-压缩成形工艺过程

2.5.2 特点

1）降低充模压力　利用低的成形压力和闭模力，可得到比一般注塑成形更大的塑料制品。

2）减小塑料制件的取向残余应力　塑料制品的注塑-压缩成形方法可以大大降低树脂大分子的流动取向，得到性能均匀的制品。

3）制品尺寸精度高。

4）注射压缩成形机的控制良好。

注射压缩成形机有直压式的锁模机构，开模量及树脂压缩用的锁模力控制容易。

2.5.3 种类

注射-压缩成形有以下三种方法。

1）Rooinx 法　这是 20 世纪 60 年代英国 Rooinx 公司开发的，是预先以较低锁模力维持模内注射熔融的物料，在充模过程，由锁模力负担注射压力。模具的分型面是自然开着的，在充模完成时，模具浇口封闭。接着进行再加压（压缩工序），即为最终锁模力。

Rooinx 法的模具一般为刚性型的构造，具体构造是将型芯与模腔设作凹窝构造。在闭模时，两者如重叠一样，此凹窝部分的长度必须比成形所要的压缩量大。并且，在压缩工序中，如果浇口部分在充分冷却固化后进行，则有树脂逆流，不可能对其加压。因此，减小浇口截面积，可以有效地提高浇口凝封迅速。最适宜于投影面积较大的塑料制品。

2）刚性模型法　刚性模型法是将树脂部分加压，通过锁模力将模具的分型面关闭，将定量的熔融物料注射到模腔后，由另外独立的加压装置对物料施加压力。此时，作用在熔融物料上的压力仅是一部分作用力。

刚性模型法的模具结构是由独立的加压装置构成的，所以模具的分型面与普通的注射成形法相同。这种成形方法因为模具结构较复杂而且较大，适于制作光学透镜等比较小件的精密塑料制品。

3）注射-多级压制法　近年来尤为引人注目的注射压制成形法是在预先压缩行程较大的模具空间内，注射入熔融物料，在充模过程中或充模完成时闭模，以锁模力进行压缩。这种成形方法的模具结构与 Rooinx 法相同，模具的分型面为刚性型。适于投影面积较大的薄壁塑料制件和表皮材料嵌衬贴合的复合成形塑料制件。

2.6 反应注塑成形

所谓反应注射成形方法（Reaction Injection Molding，简称 RIM）是指将两种或两种以上的低黏度、低分子量的液体单体或预聚体，经高压下撞击、混合后立即注入密闭的模具内，使液体状混合物在模具内发生化学反应，形成具有弹性和刚性的塑料制品的加工方法。反应注塑成形可用于成形发泡制品和增强制品，包括聚酯、环氧树脂、不饱和聚酯等多种热固性塑料以及尼龙 6、甲基丙烯酸系共聚物等热塑性塑料，其制品的应用范围包括汽车零部件（如方向盘、坐垫、头部靠垫、阻流板、缓冲器、防振垫、遮光板、车身夹芯板等）、电器部件（如电视机、扩音器、计算机、控制台外壳等）、建筑和家具（如仿木制品、管道、冷藏器、锅炉、冰箱等的隔热材料）。

2.6.1 特点

1）成形压力低　在 RIM 的模塑工艺中，由于模塑压力低和使用液体原料降低了对模具的构造要求，模具重量比注射模塑所用的模具轻，模具费用是热塑性塑料注射模具 1/3 ~ 1/2。适合成形大面积、薄壁和形状较复杂的注射制品。

2）成形温度低。

3）能耗低　用 RIM 工艺生产模塑制品时，是直接从液体到制品，不需传统注射模塑工艺的造粒等工序，生产周期短，模塑时间可缩短到几秒钟，生产周期短至 2 ~ 3 min。

4）制品设计灵活性大　参加反应的原料之间的比例可以精确调节，两组分之比可从 2:1 调节到 1:4，从而在同一台 RIM 机上可得到性能不同的制品，便于生产形状复杂的大型制件、各种厚度的板材、肋条和浮凸制件。

2.6.2 工艺工程

RIM 成形工艺流程主要包括储存、计量、混合、充模、固化、顶出和后处理。单体或预聚物以液体状态经计量泵以一定的配比送入混合头混合，混合物注入模具后在模具内进行快速反应并进行交联固化，脱模后即为 RIM 制品。具体的工艺过程如图 2.12-12 所示。

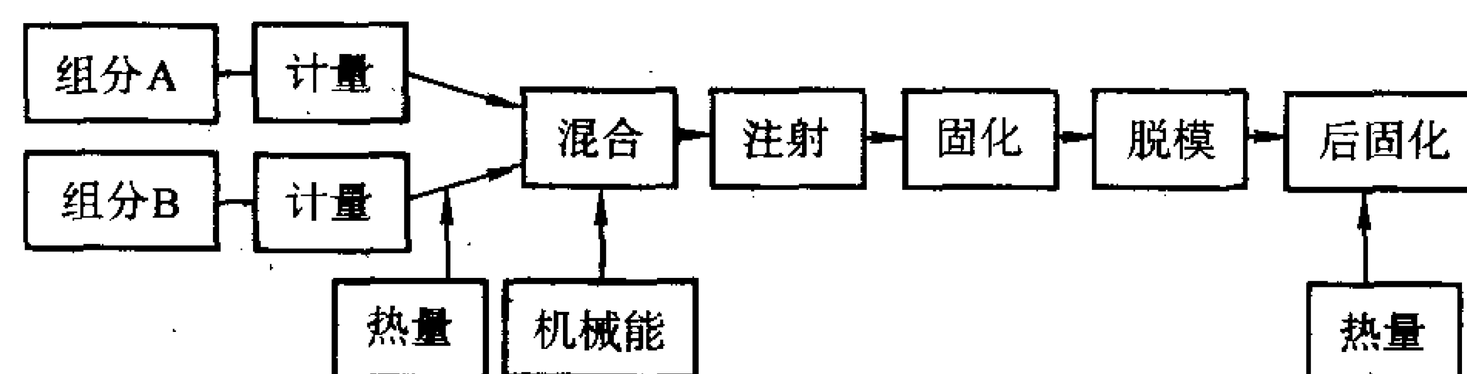


图 2.12-12 RIM 成形工艺流程

1）储存　两种原液通常在一定温度下储存在两个储存器中，储存器一般为压力容器，除用来储存注射所用的液态组分外，还需要能承受一定的压力，这种压力是为了保证液压泵能够对其抽取的组分进行稳定计量。另外，储存器上一般都需要配备黏度和温度控制器，内部还装有搅拌装置。

2）计量　两种组分原液的计量一般由液压系统来完成。液压系统由泵、阀及辅件组成控制液体物料的管路系统与控制分配缸工作的油路系统所组成。原液的计量用液压定量泵进行

计量输出。

3）混合　在RIM成形中，产品质量很大程度上取决于混合头的混合质量，生产能力则几乎完全取决于混合头的混合质量。它们的基本原理都是将压力转化为速度，使各组分之间产生强烈的碰撞混合作用。

4）充模　反应注射物料充模的特点是料流的速度很高。控制物料的黏度是关键。

5）固化　由于具有很高的反应性，两种单体原液的混合料在注入模腔后，可在很短的时间内完成固化定型。

RIM成形方法中出现的一些故障和解决方法如表2.12-3所示。

表2.12-3　RIM成形中常见的制品缺陷和对策

缺陷类型	制品缺陷	原因	措施
表面缺陷	分层与气泡 表面质量不均匀 制件外观不均一 制件表面不光洁	混合不良、超前滞后效应 充模夹气、混合时黏度太低带入空气 模具表面不均匀 模具表面发生积料	改善混合条件、消除超前滞后效应 提高原液黏度 改进模具表面质量和温控系统 清洁模具、涂抹脱模剂
皮层厚度与质量	皮层太薄、过于疏松，引起局部凹陷 皮层剥离	模具温度太高 模具温度太低	降低模具温度 提高模具温度，促进皮层的固化反应
收缩	后收缩严重	聚合反应不完全，后处理不够	提高原液的反应程度；调节制品后处理工艺条件

2.7　振动注塑成形

塑料的振动注塑成形技术可以使聚合物熔体的表观黏度降低，弹性减小，有效地防止制件（特别是大型、厚壁制件）中缩孔、疏松与表面沉陷的形成，减小甚至消除残余应力，并且能使聚合物（特别是结晶聚合物）制件强度和断裂伸长率大大提高，提高结晶聚合物透明度，而且可以使生产过程的功耗降低，产量增大。

2.7.1　工艺过程

振动注射成形工艺的核心是在注塑阶段，将振动引入型腔。主要的具体实现方法有很多种，如在注塑机的塑化注射部分振动的；在喷嘴和模具之间振动的；动态保压技术；以及在模具上振动等。

1）在塑化注射部分振动　在塑化注射部分振动包括螺杆加振和料筒加振两种。螺杆加振注射成形技术是在注射、保压阶段给带动螺杆振动的注射油缸提供脉动油压，使注射螺杆产生往复移动。图2.12-13是Gastone和Viganello等采用料筒加振技术的装置。注塑机料筒靠液体3加热，高频振动发生器2带动振极1，振极插在液体中，由于液体的不可压缩性，因此，高频振动将均匀、温和地传递到整个料筒上。

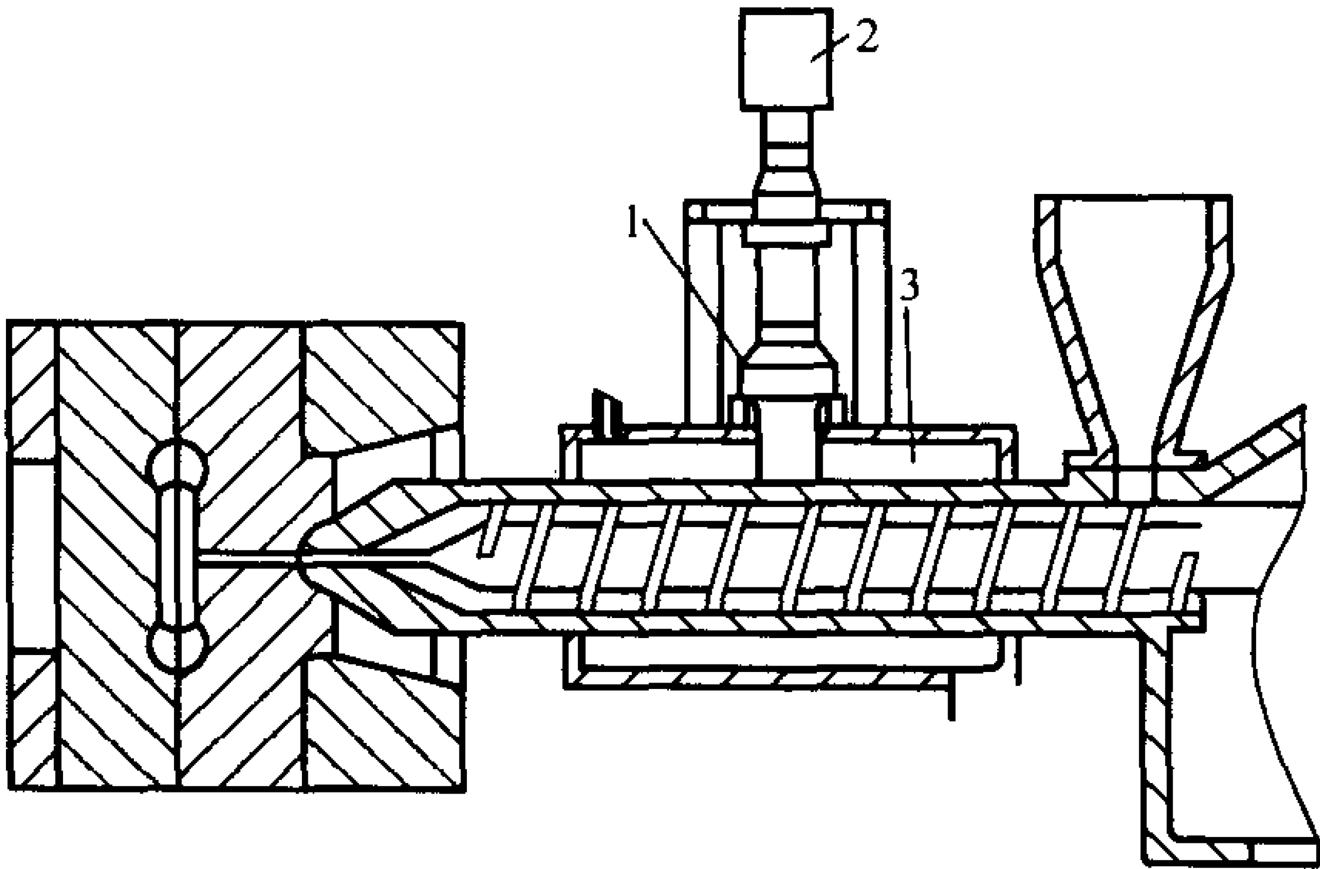


图2.12-13　料筒振动装置

2）在喷嘴和模具之间振动　图2.12-14是J.F.Astier发明的装置。该装置采用高频、低幅振动。振动发生器2带动振动臂1与振动体3连接。当聚合物熔体在注射而流经振动体时，被施加振动作用，黏度下降，流动性得到改善。

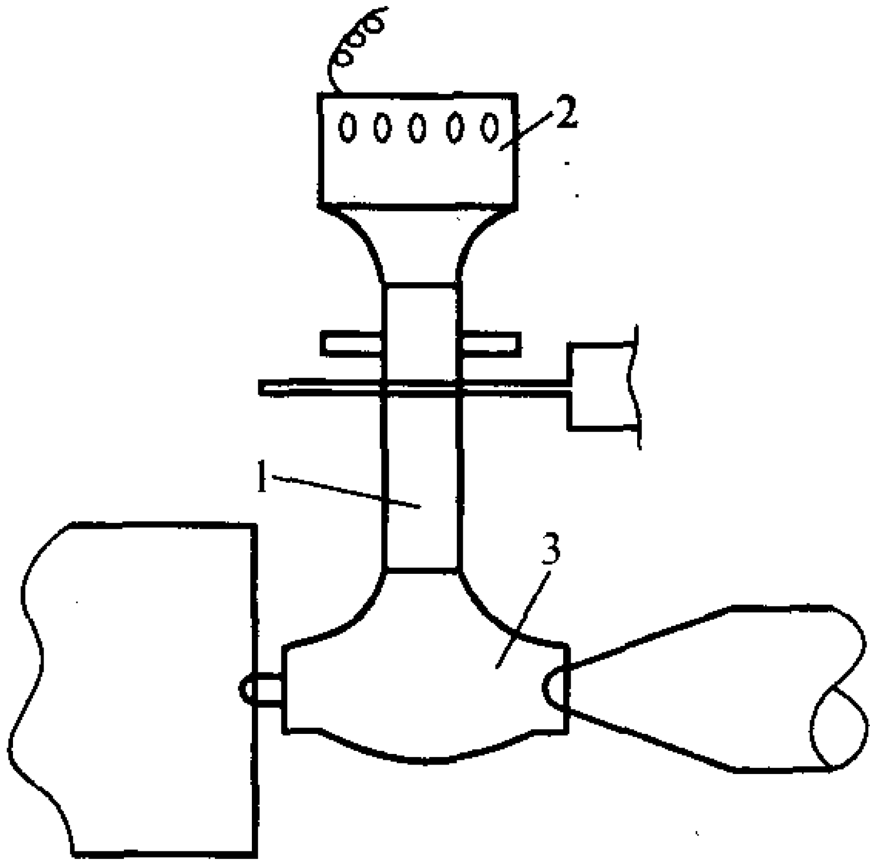


图2.12-14　喷嘴与模具之间的振动装置

3）动态保压技术　图2.12-15所示为多点进料振动成形装置。这种工艺对消除塑料制件的常见缺陷比较有效，而且较单点振动所需的压力更低，对熔合线部位的X射线衍射可以发现，在平行于注射方向获得纤维定向，从而大大地改善了熔合线部位的力学性能。

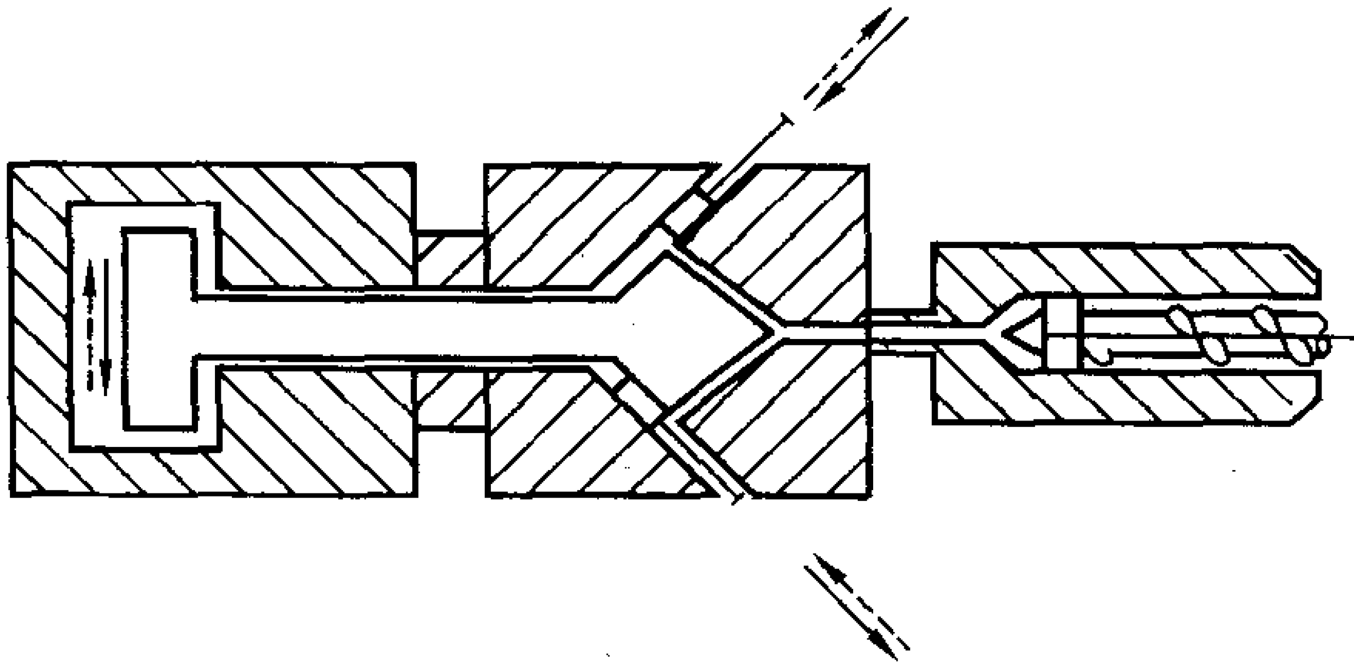


图2.12-15　多点动态进料保压装置

2.7.2　机理、适应性

（1）机理

1）动态成形有利于提高塑料制件的力学性能　从聚合物成形时的取向情况来看，不论哪一种动态成形方式，都使熔料在凝结层内部来回流动。由于熔料各点的流速不同，必然存在着剪切应力，熔体内的大分子链段在剪切力的作用下产生相对滑移，并大体顺着流动方向取向，使模腔内部形成层状纤维结构，直到所有熔料完全凝结为止。同样，熔料中

的玻璃纤维也顺着流动方向取向，提高了塑料件的力学性能。

2）动态成形有利于消除缩孔、疏松等缺陷 动态保压能有效地消除厚大型塑料件的缩孔、疏松等缺陷，是由于动态保压能延缓薄壁部位的冷却时间，使厚壁部分冷却收缩时从浇口得到足够的补充。保压振动时，压力波动由浇口进入，通过流体从薄壁部位传到厚壁部位。厚壁部位熔体得以周期性地压缩和膨胀，使狭窄部分熔体增加剪切产生的内热，延缓了这些部位的冷却，有利于消除塑料件的熔接线、凹陷、缩孔、疏松等缺陷，提高了塑料件的质量。

（2）适应性

在以上几种动态成形方式中，多点动态成形方式的效果较为理想，但要增加一套辅助动态保压装置或一个成形模头，结构较为复杂，成本较高。另外模具要有两个以上的浇口，对不同的塑料件有一个适用性的问题。对于螺杆直射动态保压方式来说，对设备的要求只是要在注射油缸设置一个脉动油压系统．使注射油缸能形成脉动液压，而对模具浇口多少没有要求。

3 注塑成形设备选用

3.1 注塑成形机

注塑机的分类有很多种，如按机器的外形特征分，有立式、角式、卧式以及多模注塑机；按机器的传动方式分有液压式、机械式以及液压-机械混合式；按塑化方式和注塑方式分，有柱塞式、螺杆式和螺杆-柱塞式。

1）柱塞式注塑机 柱塞式注塑机是通过柱塞依次将落入料筒的颗粒状塑料推向料筒前端的塑化室，依靠料筒外加热器提供的热量使塑料塑化，而后，呈黏流态的塑料被柱塞注塑到模腔中去。柱塞式注塑机的注塑装置包括加热料筒、分流梭、柱塞等部件组成（如图 2.12-16 所示）。

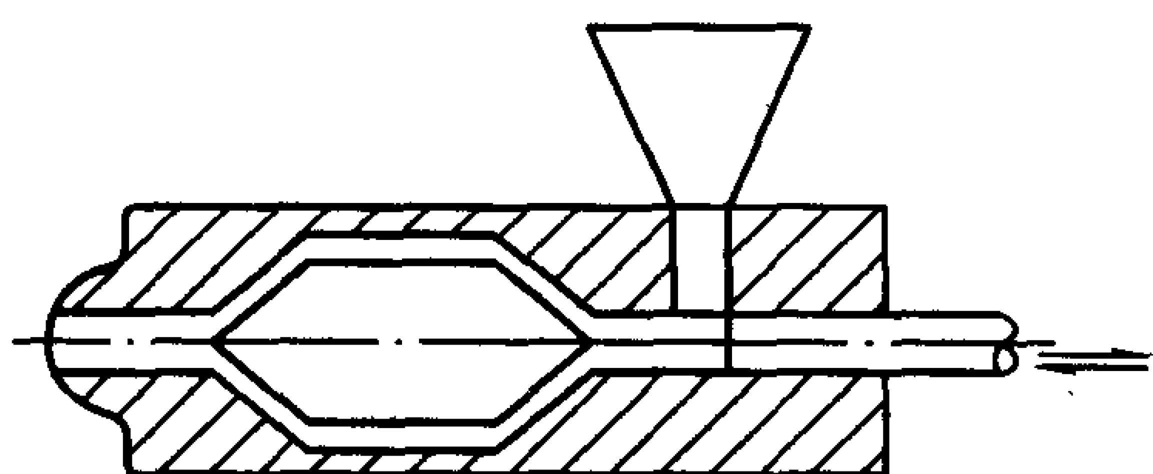


图 2.12-16 柱塞式注塑机

2）螺杆式注塑机 在螺杆式注塑机内，物料的熔融塑化以及注塑过程都是由螺杆完成的。螺杆式注塑机的注塑系统包括加热装置、料筒、螺杆、喷嘴、加压和驱动装置等部件，如图 2.12-17 所示。

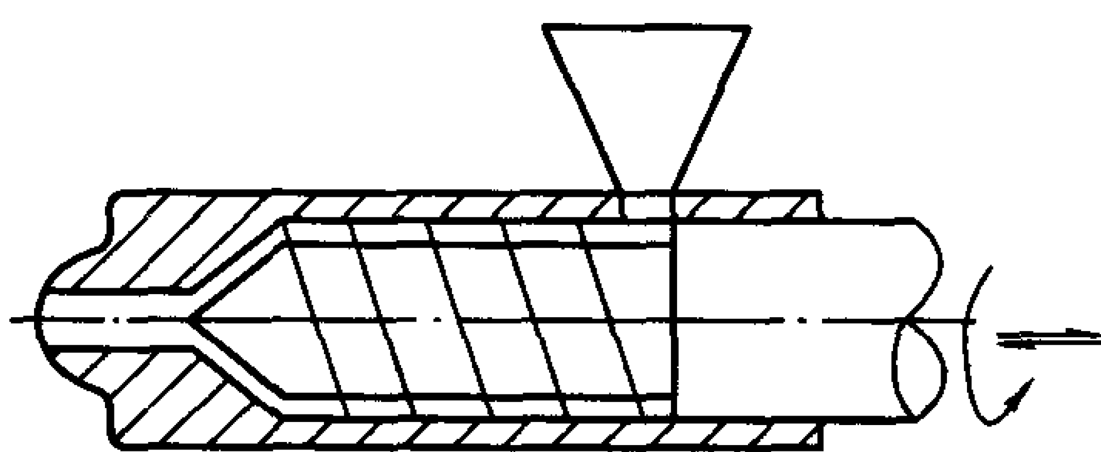


图 2.12-17 螺杆式注塑机

3）螺杆-柱塞式注塑机 螺杆-柱塞式注塑机，其塑料的塑化靠螺杆实现，塑化好的熔料通过一个止回阀进入第二个料筒，熔料在柱塞的作用下被注射到模具中去，其注塑装置见图 2.12-18。应用于小型高速（连续）注塑装置。

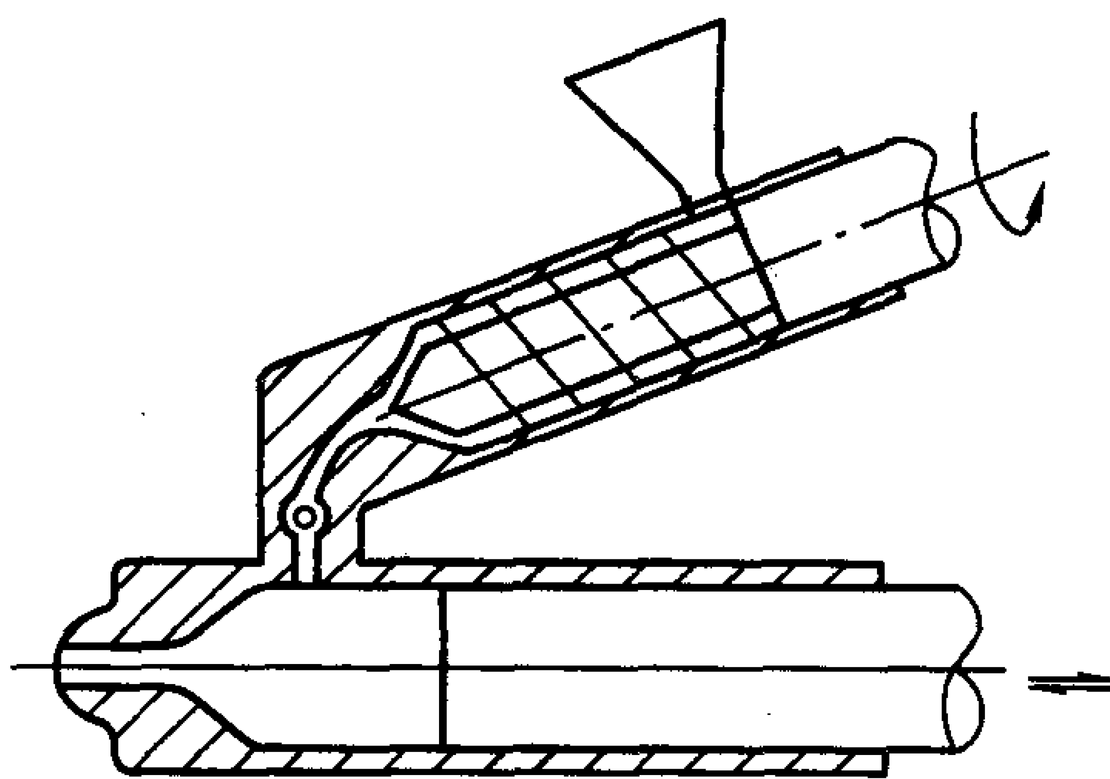


图 2.12-18 螺杆-柱塞式注塑机

3.2 螺杆式注塑机

螺杆式注塑机是目前使用最为广泛的注塑机，是由注塑系统、锁模系统、辅助系统三部分组成。

3.2.1 注塑系统

塑化系统包括螺杆（包括螺杆头）、料筒（包括加料装置、喷嘴等）。对注塑系统的要求是塑化能力强、塑化质量稳定、输送效率高，螺杆和料筒强度高、寿命长、耐磨、耐腐蚀。

（1）注塑螺杆

1）螺杆 螺杆是注塑机的重要部件，其作用是对塑料进行输送、压实、塑化和施压。其主要参数见图 2.12-19。

图 2.12-20 为注塑螺杆各段功能的框图。

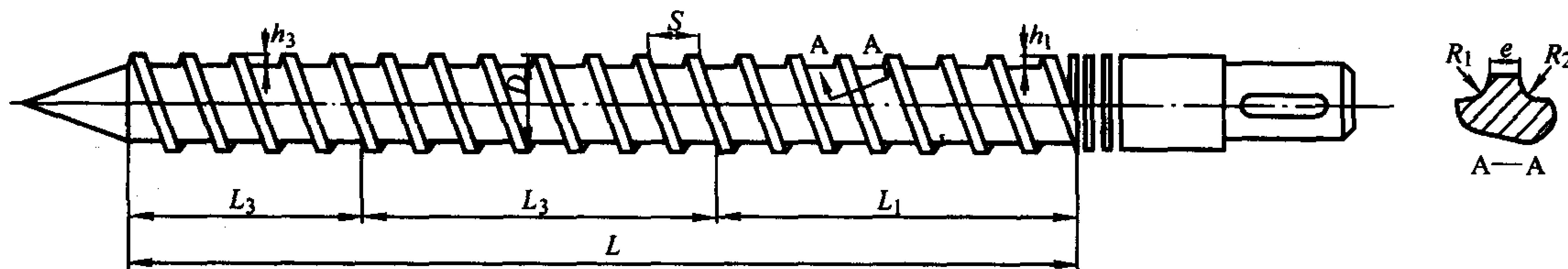


图 2.12-19 注塑螺杆参数

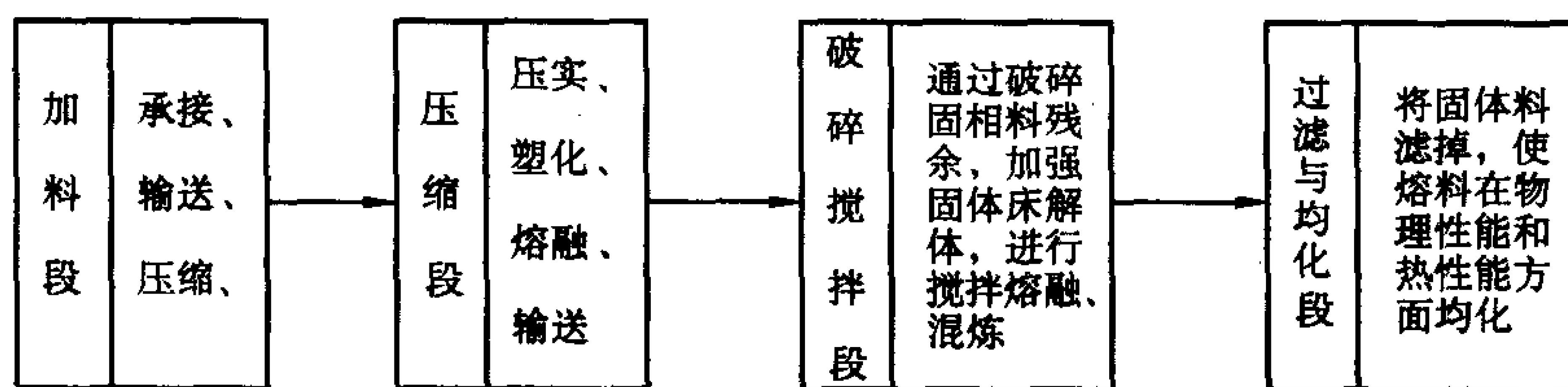


图 2.12-20 注塑螺杆各段功能框图

2）螺杆头 注塑螺杆头一般有如下形式。

① 无止逆头的锥形螺杆头 结构见图2.12-21所示。该类螺杆头的锥角一般为20°～30°。其中一种为光滑圆锥头，另一种在锥形处加工出螺纹。适用于热敏性、高黏度塑料的注塑成形。

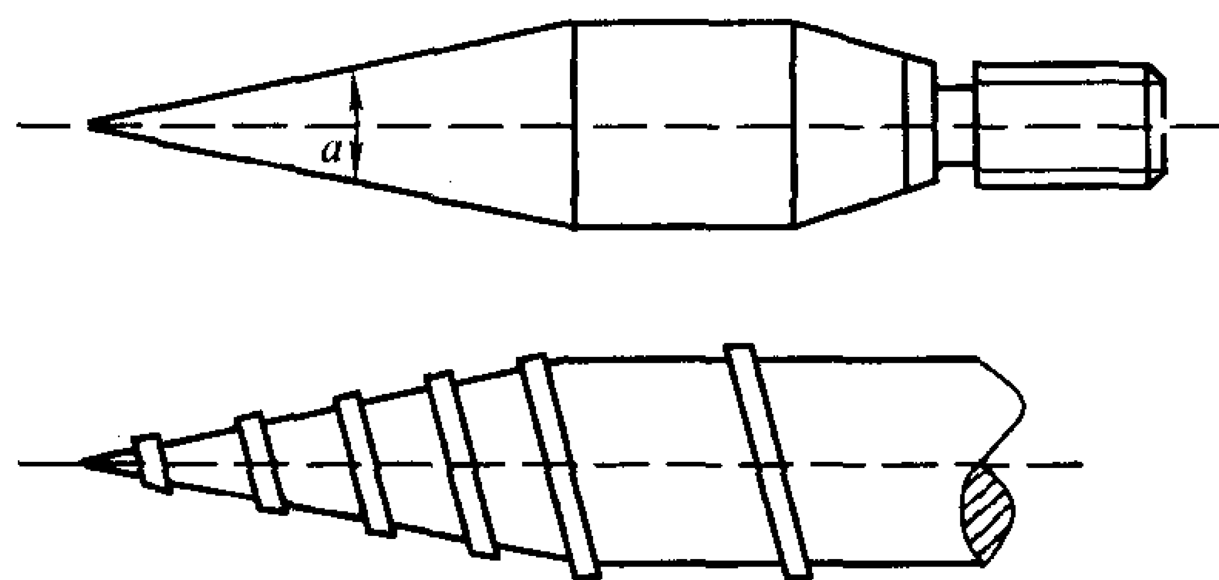


图2.12-21 锥形螺杆头

② 止回环螺杆头 结构如图2.12-22所示。由止回环、环座和螺杆头组成。当螺杆旋转塑化时，沿螺槽前进的熔体将止回环推向前面，熔料通过间隙进入螺杆头的前面部分。注塑时，螺杆头前端的熔体压力急剧上升，将止回环推向后方，与环座密合，从而阻止熔料回流。这种螺杆头适用于中等黏度和低黏度熔料。

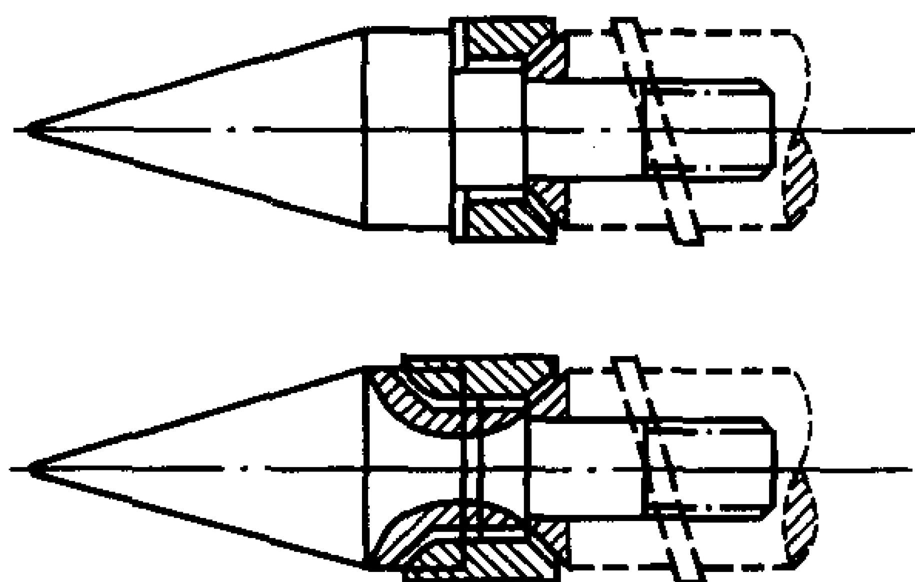


图2.12-22 止回环螺杆头

③ 止逆球螺杆头 其作用原理与止回环螺杆头相似，由密封球、球座和销钉组成。这种结构由于钢球设置在中心，不受离心力的作用，钢球的行程短，流道阻力小，启闭迅速，对物料无附加剪切作用，钢球的装拆更换容易。

(2) 料筒

1）加料装置 由于注塑机多为自动加料，所以加料口必须保持通畅状态。这与加料方式、加料口形状等因素有关。加料口形式通常有对称和偏置两种，如图2.12-23所示。为了提高固体物料的输送能力，常在料筒的加料段开设各种断面形式的纵向沟槽。还可以开穴式加料口，以及在固体输送段加装固体输送套（即所谓的“IKV”套)。

对于小型注塑机，其加料装置容量一般为1～2 h的用量，容量过大，可能引起吸潮等缺陷。而对于大型注塑机，其料斗基本也是锥形的，只是一般另配有自动上料装置。

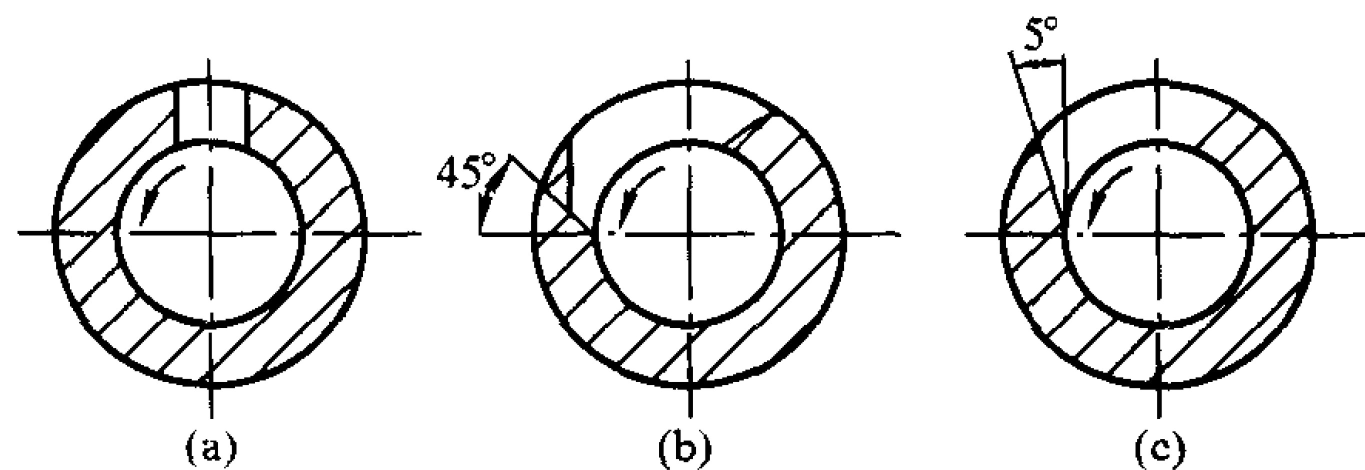


图2.12-23 加料口断面形状

2）料筒 料筒是一个为塑料加热和加压的化工容器，所以要求注塑机料筒能耐压、耐热、耐疲劳、耐腐蚀、传热性好。料筒内壁转角处应作成流线型，以防存料而影响产品质量。料筒各部分的机械配合要求精密。

为了提高注塑机料筒的使用寿命和承载能力，一般采用双金属料筒。在料筒内壁衬上一层1.5～2 mm厚的特种合金，如金-硼、铁基镍铬等。而国外多用H-10（铁-镍合金，HRC70～85）等高耐磨合金；H-20（钴-镍-铁合金，HRC55～70）耐腐蚀合金；H-30（钴-镍合金，HRC55～65）耐强腐蚀型合金等。表2.12-4为注塑机料筒壁厚的常用数据。

表2.12-4 注塑机料筒壁厚 /mm

螺杆直径	34	42	50	65	85	110	130	150
料筒壁厚	25	29	35	47.5	47	75	75	60
外径与内径比	2.46	2.5	2.5	2.46	2.1	2.35	2.19	1.8

注塑机料筒的外部配有加热控制装置，一般将料筒分为4～6个区域。近料斗一端温度较低，靠喷嘴一端温度较高。为了进料顺利，在料斗座加料口处需进行冷却。

3）喷嘴 喷嘴是连接注塑装置与模具的重要组件，其功能主要包括：建立背压，防止流涎；注塑时，建立熔体压力，提高剪切应力，促进混炼和均化效果；调温、保温及断料；冷却阶段，起保压补缩作用。喷嘴的基本形式很多，但基本上可分为以下三类。

① 直通式喷嘴 这种喷嘴呈短管状，如图2.12-24a所示。这种喷嘴结构简单、制造方便、压力损失小。但因为长度有限，不能另设加热装置，容易使熔料快速冷却。而且在加工黏度低的物料时容易产生“流延”现象。为了克服喷嘴长度短的缺陷，可以适当增大其长度，如图2.12-24b所示。这种喷嘴可以加热，不易形成冷料，补缩作用大，射程远。图2.12-24（c）为小孔型开式喷嘴，可以加热，且因为口径小，“流延”现象有所克服。

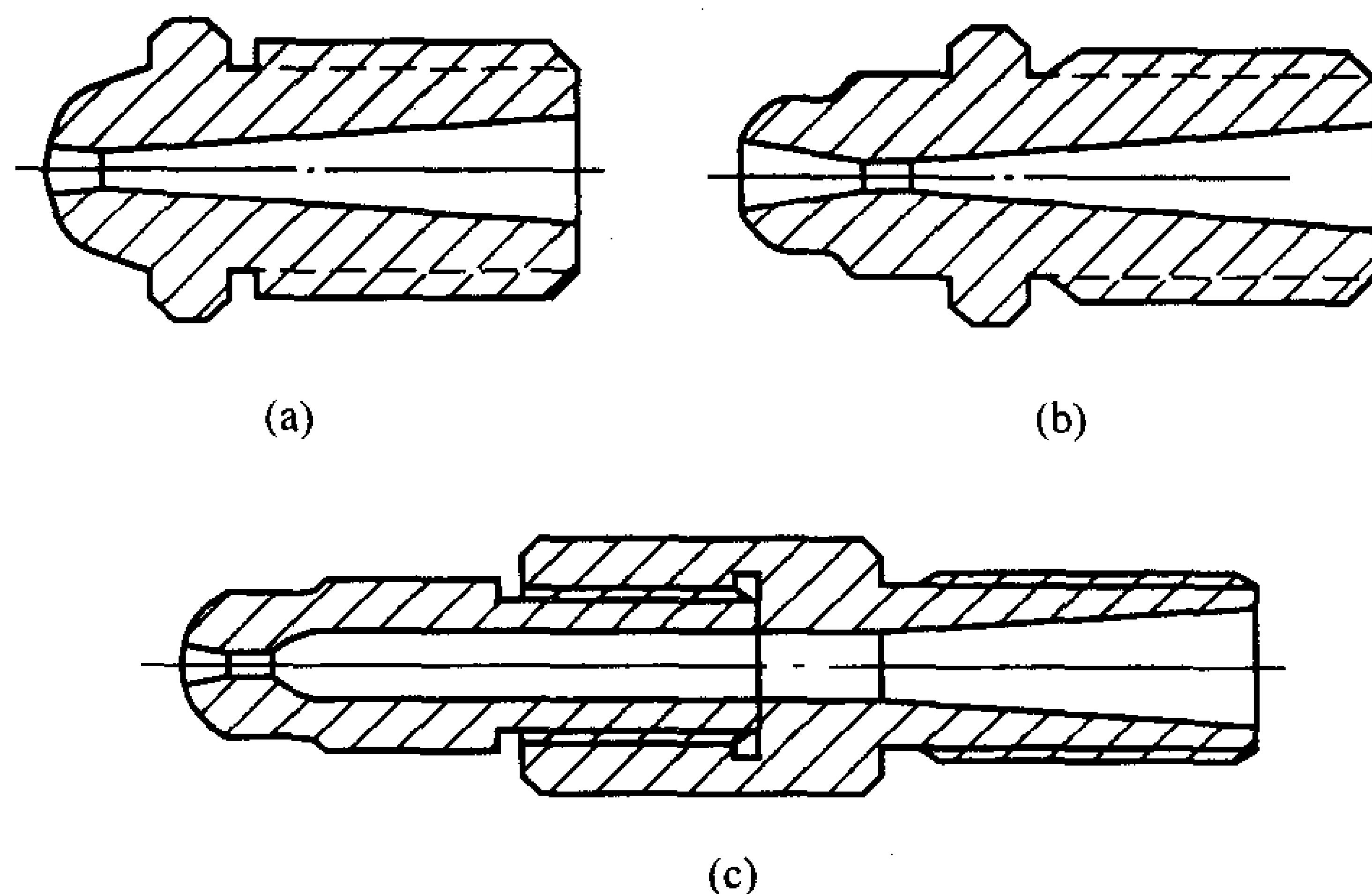


图2.12-24 各种喷嘴形式

② 自锁式喷嘴 为了克服“流延”现象，可以使用自锁式喷嘴。这种喷嘴以弹簧式针阀应用最为广泛，其结构见图2.12-25。其工作原理为：依靠弹簧弹力（大于预塑时熔体的压力），通过挡圈和导杆压合顶针（及阀芯）实现喷嘴闭锁。注塑时，由于熔料具有很高的注塑压力，强制顶针压缩弹簧打开喷嘴，使熔料注射到模具中。这种喷嘴有效地防止了“流延”现象，但结构复杂，压力损失大，补缩作用小，射程小。

③ 特殊用途喷嘴 图2.12-26为混色喷嘴。这种喷嘴在流道中设计了双过滤板，主要是为了提高柱塞式混色效果。

喷嘴口的直径，对于高黏度塑料，一般为螺杆直径的1/15～1/10，对中、低黏度塑料一般为螺杆直径的1/20～1/15。喷嘴头多为球形，且其圆弧直径应与模具主流道衬套凹面圆弧直径相等或稍小。

3.2.2 锁模系统

锁模系统是在注塑机上实现锁合模具、启闭模具和顶出制件的结构的总称。常用的锁模系统有以下三种形式。

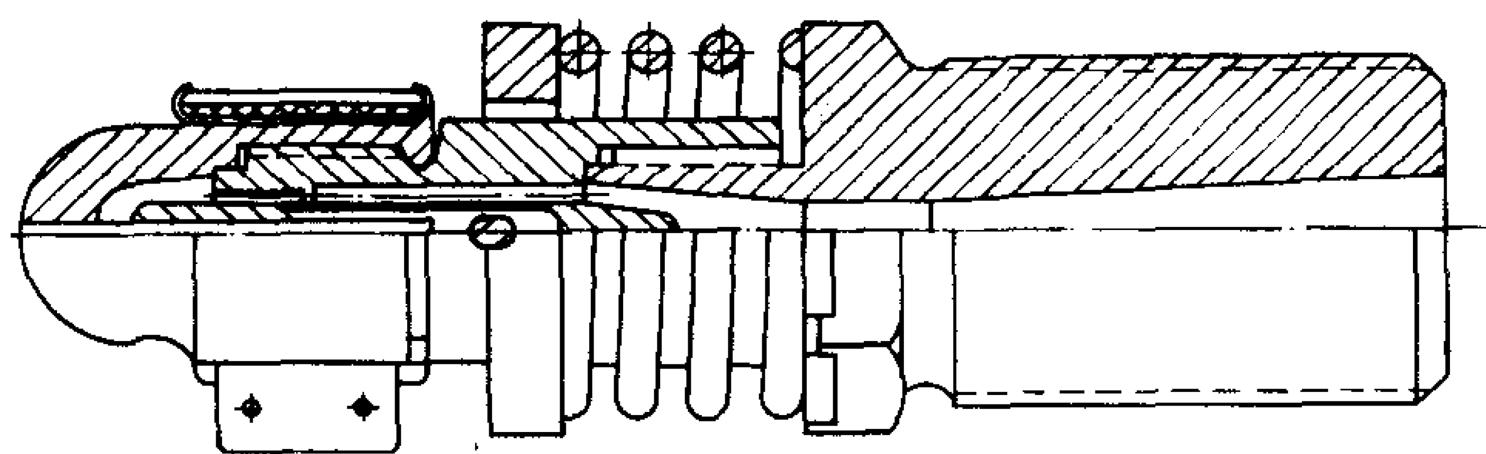


图 2.12-25 弹簧针阀自锁式喷嘴

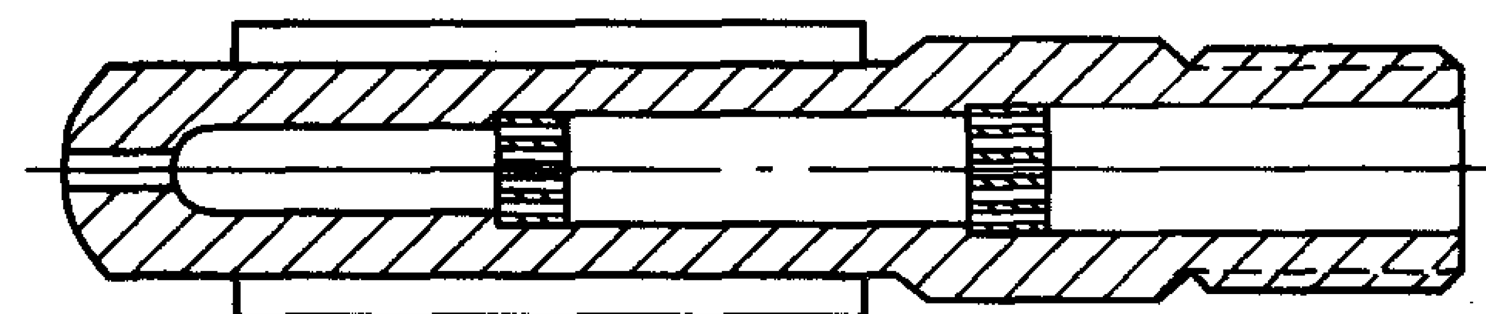


图 2.12-26 混色喷嘴

1）机械式 这种装置一般是由电动机通过齿轮或蜗杆-蜗轮减速传动曲柄或以杠杆传动曲柄的机构来实现启闭模具和锁模作用的，其结构简图见图 2.12-27 所示。这种形式的锁模装置结构简单、制造容易、使用和维修方便，但启动负荷大，噪声大，零部件容易磨损，而且模板行程短。

2）液压式 以单缸直压式为例，其结构如图 2.12-28 所示。这种形式的锁模装置是靠油缸和柱塞通过液压力推动做往复运动来实现启闭和锁紧模具的。

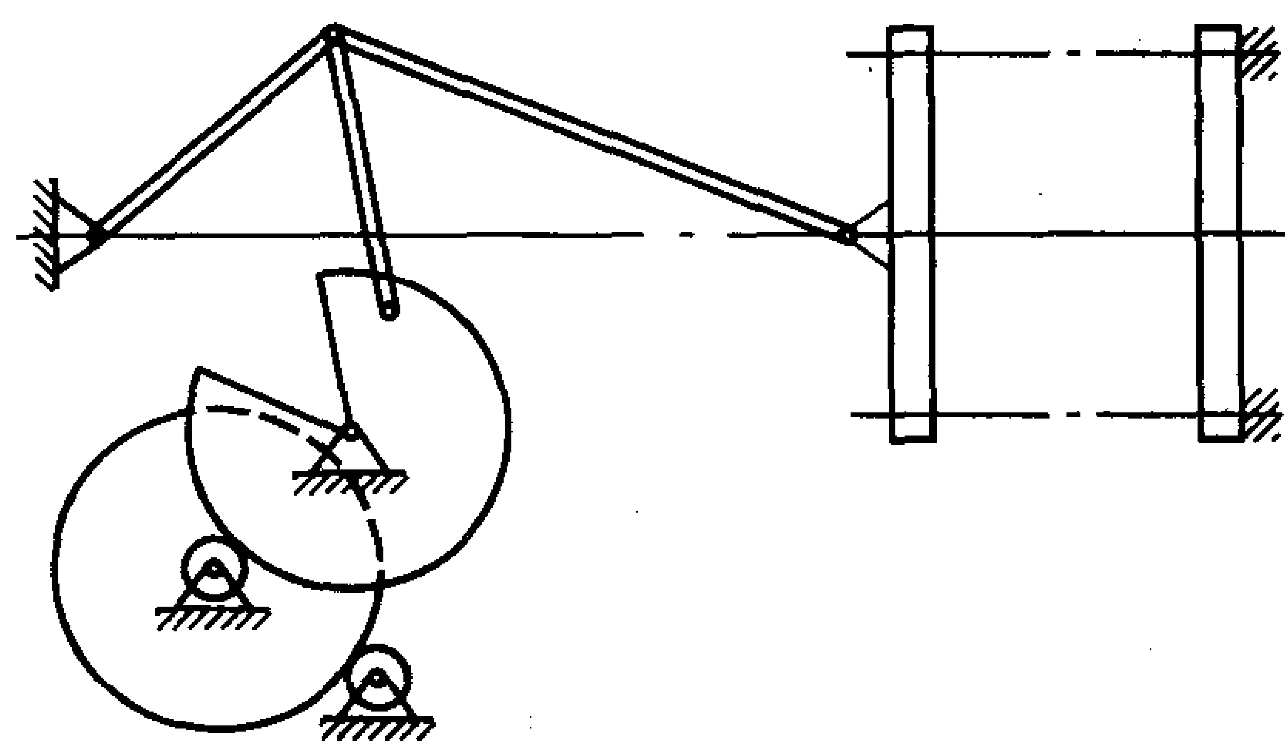


图 2.12-27 机械式锁模系统

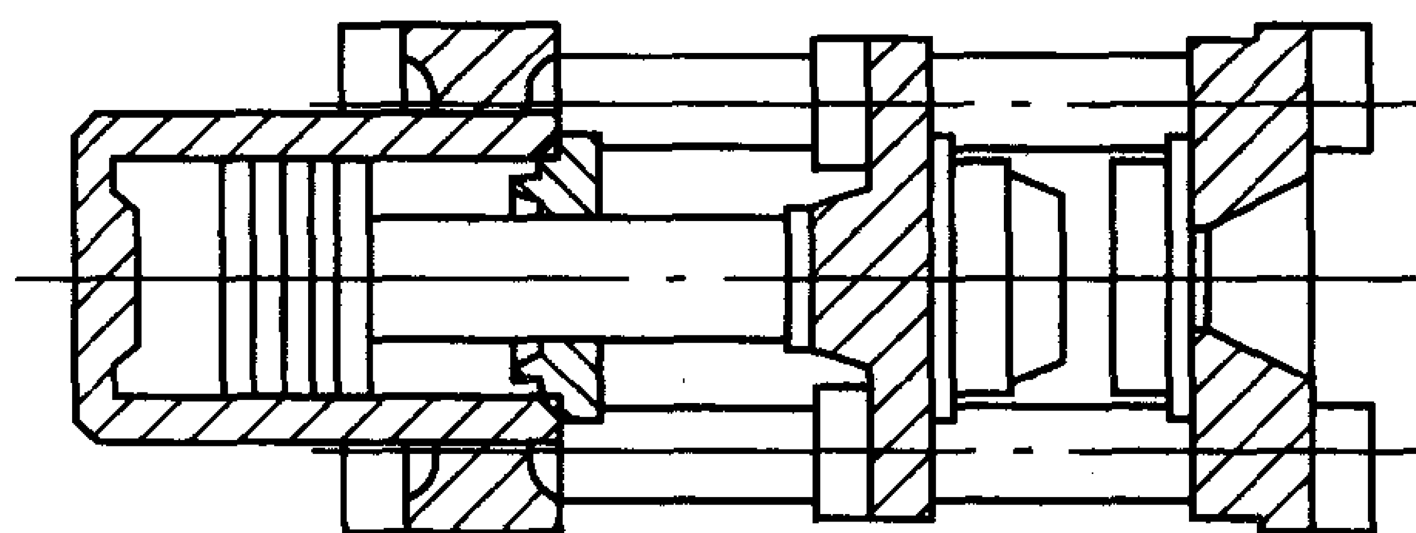


图 2.12-28 液压式合模装置

3）液压-机械式 又称液压-曲轴合模装置。以液压-单曲轴合模装置为例，结构简图见图 2.12-29。这种形式的锁模装置的优点是：①连杆式曲轴自身有增力作用，液压装置的负荷较小，从而节省了投资；②锁模比较可靠，但其缺点是机构容易磨损以及调模比较麻烦。

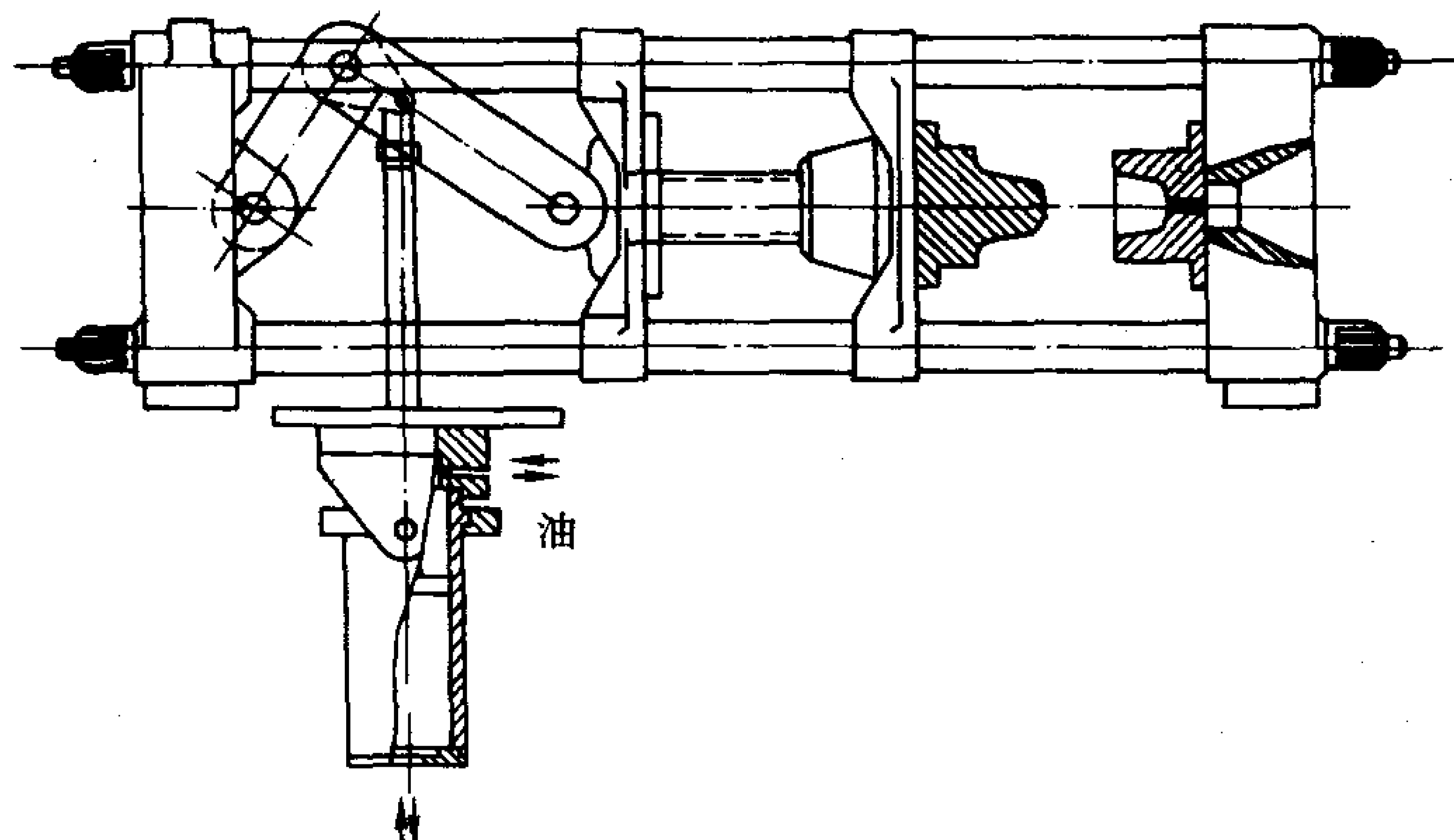


图 2.12-29 液压-机械式合模装置

表 2.12-5 给出了液压式合模装置和液压-机械式合模装置的异同之处。

表 2.12-5 液压式合模装置和液压-机械式合模装置比较

项目 \ 类别	液压-机械式	液压式
移模速度	在整个移模行程中是变化的，速度曲线不易控制	在整个移模行程中，速度可设定为常数，容易控制
移模力、锁模力	不仅与构件的材料、尺寸、质量、速度有关，而且还取决于曲轴机构的行程位置	在整个行程范围内，移模力、锁模力均为常数
位移精度	通过位限开关进行控制，重复精度较低	通过位限开关控制，重复精度较高，容易调节
系统刚性	刚性较好，在胀模力作用下，产生追加合模力	刚性较差
自锁性	合模后曲轴产生自锁，压力油可卸掉，省能	不能自锁，能耗较大
噪声	开闭模时，易产生启动的机械噪声	在合模稳压时，易产生流体噪声
容模厚度及合模力的调整	较麻烦	较容易

顶出装置的形式有液压顶出、机械顶出；单点顶出、多点顶出等。

3.2.3 辅助系统

注塑辅助系统主要包括供料系统、干燥系统、加料系统、温控系统等等。

(1) 供料系统

1) 吸式供料系统　由注塑机料斗上的减压鼓风机和旋风分离器组成，为负压上料方式。这种装置的优点为：吸入物料的量大，压力损失小；能根据需要调节吸料量；输送效率高。缺点是如密封不好，会影响物料的输送。

2) 压送式供料系统　为正压上料方式。是利用风力将塑料压入输送管道，再经过设在料斗上的旋风分离器把空气和物料分开，空气从顶部排除，物料落入料斗内。

3) 螺旋管式供料系统　这是一种无过滤器堵塞，也没有排风产生粉尘的输送装置。利用钢丝制作的螺旋管，置于管子中，用电机驱动钢丝高速旋转产生轴向力和离心力，物料在这些力的作用下被提升，达到输送的目的。

(2) 干燥系统

1) 热风式干燥料斗　热风式干燥料斗是利用普通热风除去原料附着水分和湿气，此时塑料料筒内为连续供料。在热风式干燥料斗中一般有磁铁隔，可以防止铁、镍、钴或者其他合金物如螺钉，铁片、铁粉等进入塑料料筒内，保证机器的正常运转。

2) 加压热风干燥料斗　这种料斗是由通过料斗底部的加压通风室向上鼓热风（干燥空气），热风通过一个锥形筛网达到干燥物料的目的。其中，气漏斗用以防止外界空气渗入密闭的体系内，并将返回的空气送回干燥器中。

3) 抽湿干燥设备　对于 PC、PA、纤维素等极易吸湿的塑料原料，水分渗入物料表面并形成分子键，使水分存在于塑料内部深处，单靠热气干燥是不行的。抽湿干燥设备就能连续不断地将干燥空气送入加压通风干燥料斗内，并借助两个交替工作的除湿装置保持恒定干燥速率。在除湿装置中装有吸湿的分子筛材料，以便达到强力干燥的目的。

(3) 加料系统

1) 强制加料系统　在料斗内装满粒料或粉料后，当物料依靠重力自动落入料筒口时将形成物料的流动。这种流动会使物料向料斗口运动，产生“管穴”和“架桥”等现象，从而影响物料正常加到料筒中去，造成进料不均，甚至停止生产。同时，依靠物料自身重力的下料，还会引起进料过程中压力波动、温度波动以及注射量波动，以至最终影响制品质量。为克服自重加料的缺点，产生了强制加料系统，包括螺旋强制加料、电磁振动强制加料等方式。

2) 混合加料系统　这种设备允许在料斗内直接使用色母料、液体染料和粉状颜料，这也克服了储存和管理上的困难。

(4) 温控系统

在注塑成形中，模具温度对制品性能和表观质量的影响极大。模具温度的高低取决于物料品种、有无结晶、制品尺寸、结构、性能质量要求以及工艺条件等。模具温度的调节一般由模温控制机实现。模温控制机是将恒流量恒温的介质（水或油）通过泵输入模具内进行热交换，使模具达到要求的温度。

3.3 注塑成形机的调整

注塑机的可控制变量有两类，一类是基本以模拟量形式的输入变量，如表 2.12-6 所示；另一类是以数字形式的输入变量，如表 2.12-7 所示。

表 2.12-6　以模拟量形式的输入变量

模拟量输入	周期性或非周期性	注塑装置或合模装置	多用传感元件
料筒各段温度	非周期性	注塑	热电偶
聚合物熔体温度	周期性	注塑	热电偶
液压油温度	非周期性	整机	热电偶
加热流道温度	非周期性	模具	热电偶
螺杆温度	非周期性	注塑	热电偶
干燥料斗、空气温度	非周期性	注塑	热电偶
模具温度	非周期性	模具	热电偶
螺杆预塑位移	周期性	注塑	位移传感器
料斗物料料面	周期性	注塑	位移传感器
注塑系统压力	周期性	注塑	应变传感器
合模系统压力	周期性	合模	应变传感器
模腔压力	周期性	合模	应变传感器
螺杆转速	周期性	注塑	转速传感器

表 2.12-7　以数字形式的输入变量

数字输入	状态或报警	注塑或合模装置	常用传感器
螺杆后退停止位置	报警	注射	位限开关
注射座前进位置	状态量	注射	位限开关
注射座后退位置	状态量	注射	位限开关
喷嘴阀门	状态量	注射	位限开关
模板向前运动	状态量	合模	接近开关
模板向后运动	状态量	合模	接近开关
超行程	报警	合模	位限开关
抽芯	状态量	合模	位限开关

1) 注塑压力调节　注塑压力的调节一般有两种方法，一种是调换不同直径的螺杆，另一种是调节油压（通过远程调压阀或溢流阀调节）。通常充模压力和保压压力是不同的，因此，目前一般采用分级压力控制。这种分级压力控制对于采用液压传动的注塑机，实现起来很方便，但对于机械传动的注塑机则实现起来有很大难度。

2) 锁模力　锁模力是由制品截面的投影面积决定的。对于液压合模装置，调节合模油压就能调节锁模力的大小。而对于液压-机械合模装置，则通过调节模板距离、改变机构的弹性变形量来调节锁模力。但这种调节量很小，而且调节的定量性很差。

3) 注射速度　注射速度的大小取决于熔料的流动性、制品的形状等。对于液压传动的注塑机，只需在注射回路中增设调速回路，并与大、小泵的溢流阀配合使用，便能达到要求。如用电磁阀比例流量调节阀，更加方便。

4) 合模速度　合模速度变换位置的调定可用行程开关和液压系统配合实现，而合模速度的调整，只需在闭模油路中增设调速环节即可。

5) 循环时间　注塑成形过程所经历的时间包括注射时

间、保压时间、冷却时间、开模时间等。而所有的时间调节均由电器部分的时间继电器完成。

3.4 注塑模

3.4.1 注塑模的分类

按照不同的标准，塑模可以有很多分类方法，通常包括以下几类。

1）按塑料材料类别划分为热塑性塑料塑模、热固性塑料塑模。

2）按模具型腔数分为单型腔塑模和多型腔塑模。

3）按模具的安装方式分为移动式塑模和固定式塑模。

4）按模具浇注系统分为冷流道模具、绝热流道模具、热流道模具、温流道模具。

5）按注塑模具的结构特征，可分为八类，包括：①单分型面模具；②双分型面模具；③带有活动镶件的模具；④横向分型侧抽芯模具；⑤自动卸螺纹模具；⑥定模设顶出装置的模具；⑦无流道模具；⑧叠式型腔模具。

3.4.2 塑模的基本结构及工作原理

注塑成形用模具虽然形式多种多样，结构千差万别，但一般都是由动模和定模两部分组成的，动模安装在注塑机的移动模板上，而定模则安装在注塑机固定模板上。注射时，动模和定模闭合形成形腔和浇注系统，开模时动模与定模分离，取出制件。图2.12-30为典型的二板式注塑模具结构图。

注塑模具主要由以下几个部分组成。

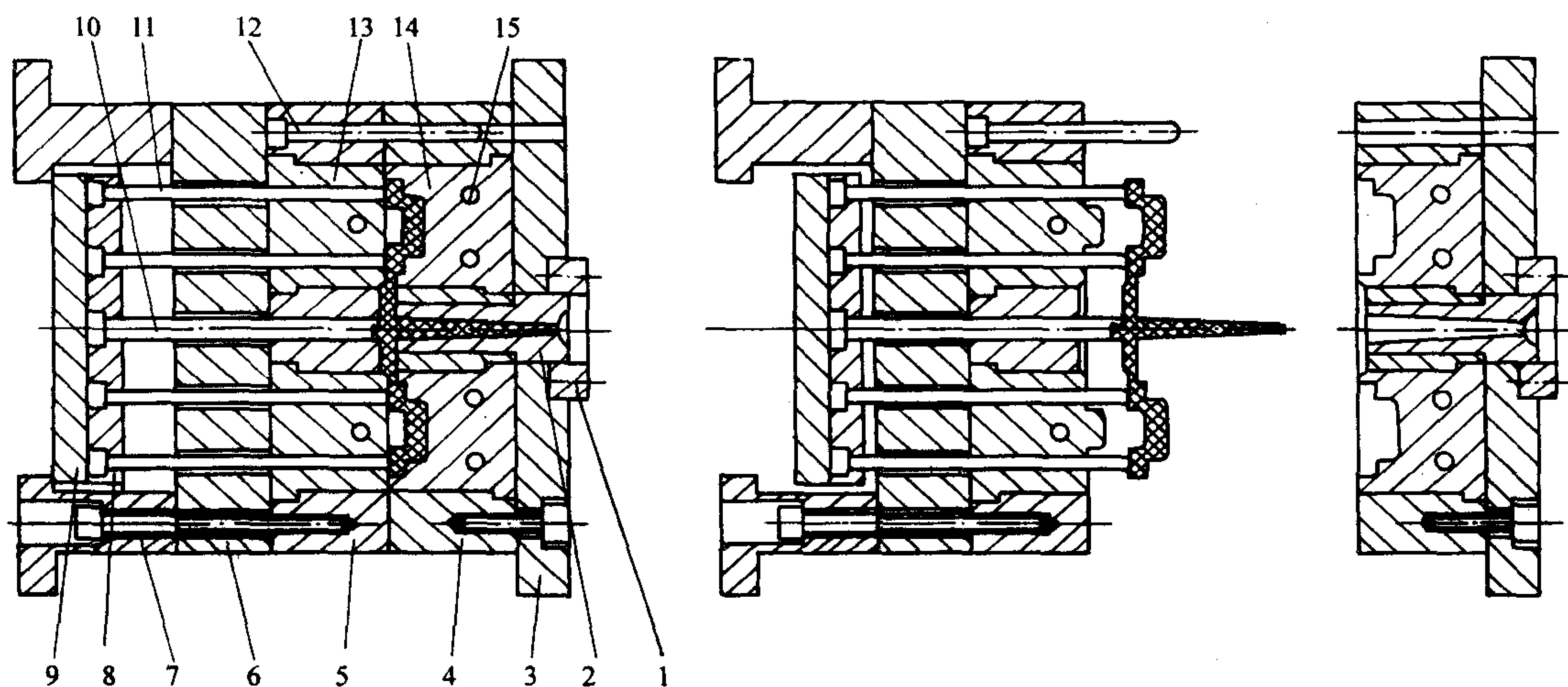


图2.12-30 典型模具结构图

1）成形零件　成形零件是模具型腔中直接形成塑料制品形状和尺寸的部分，包括凹模、凸模、型芯、镶块及排气口等。其中，凹模又称阴模，是成形制品外表面的部件，因其多装在注塑机的固定模板上，有时又称为定模。凸模又称为阳模，是成形制品内表面的部件，多装在移动模板上，有时称为动模。通常顶出装置设置在凸模上，以便使制品脱模。型芯是成形制品内部形状（如孔、槽等）的部件，型芯要有适当的锥度。排气口是设在型腔尽头或模具分型面上的槽形出气口，以便于型腔气体及时排出。

2）浇注系统　浇注系统是将塑料由注射机喷嘴引向型腔的流道系统，通常由主流道、分流道、浇口和冷料井组成。其中，主流道与喷嘴相连接，顶部呈凹形；分流道是多型腔模具中连接主流道和型腔的通道，使熔料以等速度充满各个型腔；浇口是连接主（分）流道与型腔的通道，其作用主要是提高料流速度，使停留在浇口处的熔料早凝而防止倒流；冷料井是设在主流道末端的一个空穴，用以收集喷嘴端部两次注射之间产生的冷料。

3）结构零件　构成模具结构的各种零件统称为结构零件，包括顶出系统、动（定）模的导向定位系统、侧抽芯系统以及分型等各种零件，如前后模夹板、承压板、导向柱、脱模板、回程杆等。

3.4.3 塑模的设计要点

设计塑模时，既要考虑塑料熔体的流动行为等塑料加工工艺要求，又要考虑模具制造装配等模具结构方面的问题。一般而言，塑料注塑模具的设计要求包括以下几点。

1）分析制品结构及技术要求。因为制品的结构和形状决定了模具的形式和复杂程度，所以制品的技术要求（如尺寸精度、表面粗糙度等）决定了模具制造及成形工艺的难易。因此，对不同的制品应提出制品的结构等方面的改进设计方案，再进行模具设计。

2）了解注塑机的技术规格，因为注塑机的技术规格制约了模具的尺寸和所能成形的塑料件的范围。

3）了解塑料的性能，特别是成形加工性能。①了解不同塑料品种的加工性能，特别是熔体的流动行为，考虑塑料在流道和型腔各处流动的阻力、流动速度和最大流动长度等。根据塑料在模具内流动方向，考虑塑料在模具内重新熔合和模腔内原有空气导出的问题。②考虑塑料在模具内的结晶、取向及导致的内应力问题。③考虑塑料的收缩率及其补偿问题。④考虑塑料对模具温度的要求等。

4）考虑模具的结构与制造问题：①正确选择分型面、排气隙、浇口位置以及模腔的布置等；②成形零件结构形式、结构及位置的选择，对成形零件的工作尺寸以及受力状况进行精确校核，以保证塑料制品的尺寸及形状的精度；③考虑采用何种脱模机构和侧抽芯、分型机构，并对脱模力进行校核；④模具总体结构和零件形状应简单合理、容易加工；⑤详细分析模具的受热情况，计算冷却水功率，设计好冷却水通道；⑥合理选择制造模具的材料。

3.4.4 塑模的加工与调试

（1）塑模的加工

1）模具加工　其中包括使用平台和测高器对模具进行划线，通过镗床开孔以及万能铣床对模具开模加工。此外，还可能使用电火花、仿形铣床、线切割等先进技术对模具进行加工。

2）修饰　即使在最先进的加工设备和技术下生产出的模具，也难以避免以手工进行后修饰，其中包括处理机械加工产生的痕迹等。手工加工修饰主要是使用磨、锉、凿等工作。

3）模具的配合组装　即将加工好的模具部件相配，以

钻床、镗床加工导柱孔及导柱套孔，配入导柱并调整合缝。

（2）塑模的调试

注塑试模是根据塑料制品所设计的模具在相应的注射机上进行的。主要验证模塑出的制品是否符合设计标形和质量要求。试模是技术管理、生产管理、经营管理的基础，它为生产的全过程提供原始数据。因此，模具调试是塑料制品厂的重要生产环节。调试人员必须具备注塑设备、原料性能、工艺方法及模具结构等方面的知识和丰富的实践经验，对注射成形工艺十分熟悉，对注射机的传动调整操作自如，对模具结构清楚，有时打开模具，不通过试模就能指明模具存在的问题，不必要上机调试。

注塑模具调试传递过程是先由技术部门编写模具调试程序表，转交给生产计划或新产品开发部纳入工作计划，按计划要求准备原料、工装或零部件、嵌件、工具等。检查注塑机的配备是否合理，就可通知模具调试部门实施。常见的模具调试传递程序见图 2.12-31。

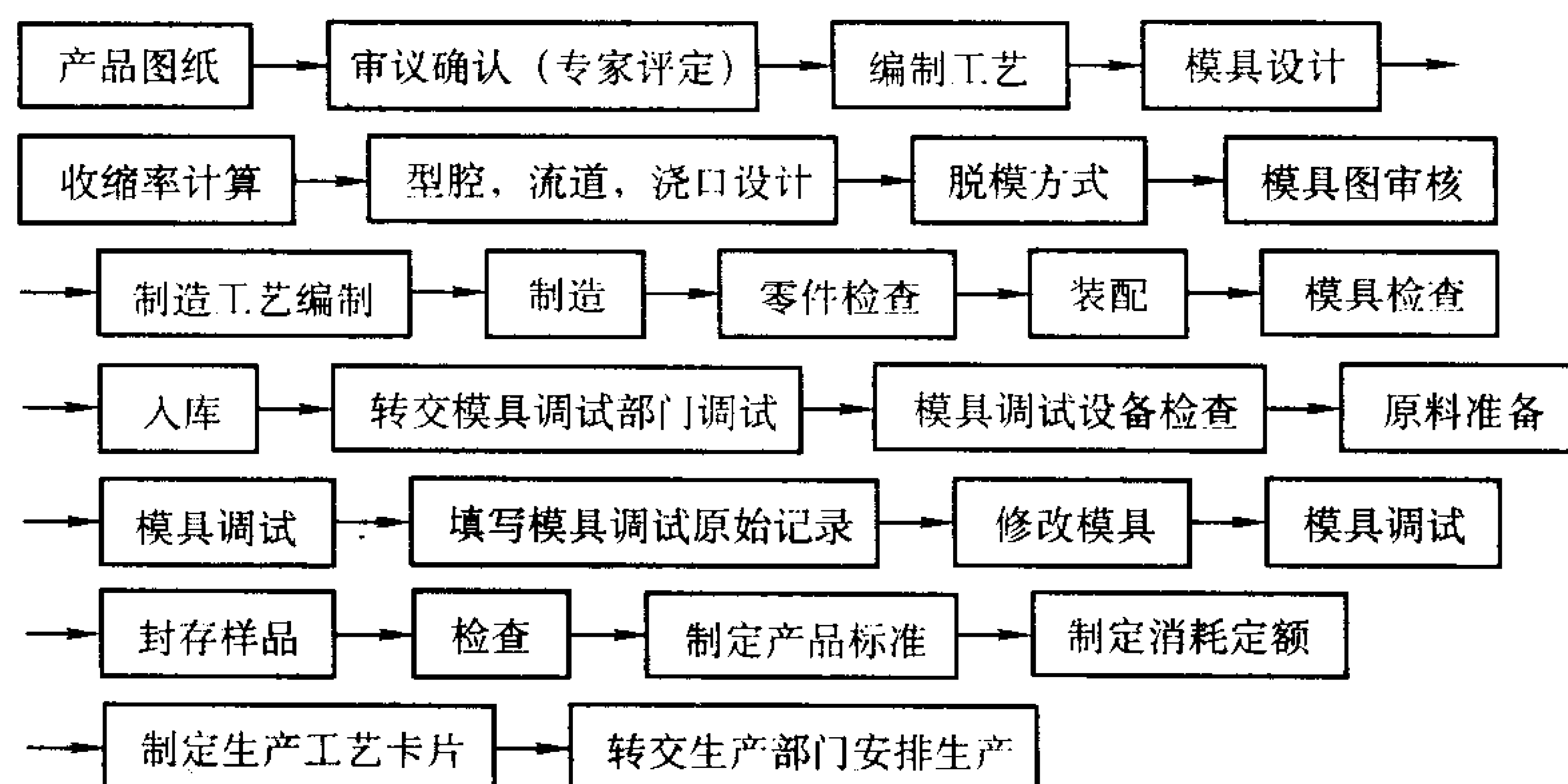


图 2.12-31 模具调试传递程序

注塑试模的工艺要点为：在试模前，应根据模具结构、塑料品种及设备条件，制定出比较可行的工艺条件。例如：对于深孔薄壁制品、局部超厚制品、型腔结构复杂制品和镶件制品，注塑成形是比较困难的。如注塑设备，具有两级或多级注塑方式，运用其快慢的不同注塑转换，即能达到各种型腔的特殊要求。但有的操作者对注塑方式的应用缺乏认识，不管是试模或生产，从不变动。当遇到难题，只调注塑压力，因此得不到良好效果。另外加料方式的应用对成形来说不可忽视，选择不当，对试模及产品会带来不良影响。加料方式如下：固定加料；加料退回或退回加料；防溢流（防流延）。确定哪种加料方式，应根据塑料的不同黏度。像固定加料，一般是用低黏度塑料。即便喷嘴与模具长期接触，对成形影响不大。但不管什么料，都用此加料方式是不合理的。

3.4.5 计算机技术在塑料模具设计、制造中的应用

近年来，随着计算机技术的发展，数控加工的广泛应用，出现了注塑用模具的计算机辅助设计（CAD）、计算机辅助制造（CAM）和计算机辅助工程（CAE）一套完整的技术。注塑模 CAD/CAE/CAM 技术的采用不仅使模具的设计和制造一体化，而且通过计算机模拟分析可将试模提前到设计阶段。注塑模的 CAD 是专业理论、计算方法、计算机软件及图形学方面的综合技术，解决问题的过程是建立模型并将分析及设计结果以图形显示。CAM 是将设计结果传递给数控（NC）机床或计算机控制（CNC）机床进行加工。CAD/CAM 的重点在于制品的造型设计、模具的结构设计、图形绘制和数控加工数据的生成。CAE 所包含的工程功能更为广泛，是将模具的设计、分析、测试与制造贯穿于各个环节中。

注塑模 Moldflow 或 C-Flow 及 Moldcool 或 C-cool 等软件已经商品化。美国 ACT 公司推出了 96 年最新版本 C-Mold 系列软件，注塑模 CAD 实用化进入新的里程。我国政府对注塑模 CAD 实用化也十分重视，“八五”期间投巨资开发了 CAD/CAM/CAE 集成系列软件。

目前，注塑模以 CAD/CAM/CAE 的工作内容主要有：①注塑制品的几何造型；②模控表面形状的生成；③模具结构方案设计；④标准模架选择；⑤组装图及总装图的生成；⑥模具零件图的生成；⑦注塑工艺条件及注塑材料的优选；⑧注塑流动及保压过程模拟；⑨冷却过程分析；⑩力学分析（用有限元法来计算模具在注塑成形过程中最大的变形和应力，还能对制品在注塑成形后可能发生的翘曲进行预测）；⑪数控加工。

图 2.12-32 显示了注塑模 CAD/CAM/CAE 集成系统应有的功能及彼此之间的关系。

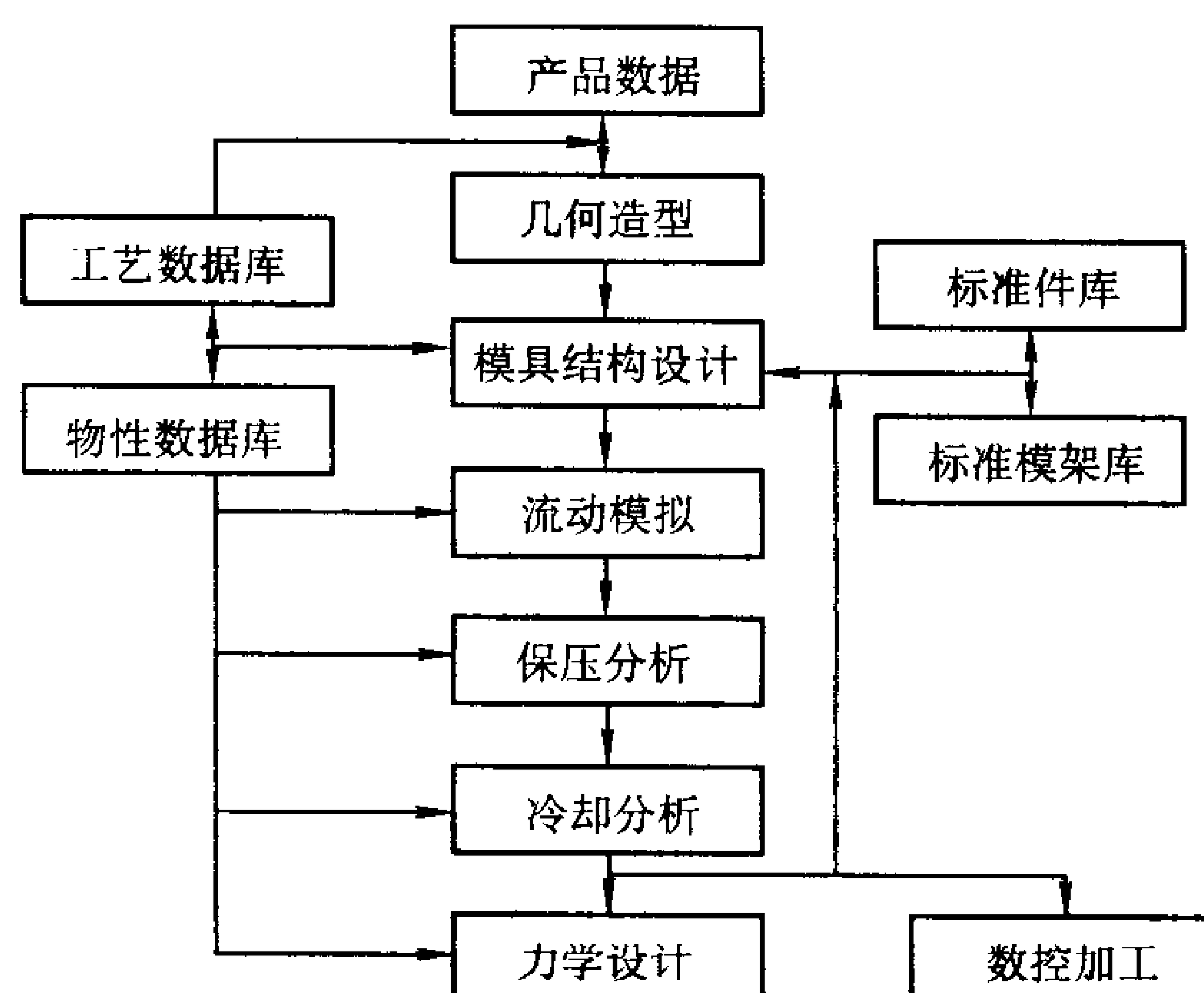


图 2.12-32 注射模 CAD/CAM/CAE 集成系统框图

4 注塑成形过程的控制

4.1 原料的工艺性能

4.1.1 流动性和流变性能

塑料熔体的流动性一般用熔体流动速率（Melt Flow Rate，MFR）表示，即在标准条件下，10 min 内熔体流出标准口模的克数，g/10 min。MFR 越大，塑料的流动能力越大，但比较时注意毛细管直径、温度和负荷应该一致。表 2.12-8 列出了不同国家测试塑料熔体 MFR 的标准。

塑料熔体一般为假塑性熔体，即熔体表观黏度会随着剪切速率的增加而减小。而注塑成形时，通过模具浇口的剪切速率高达 $10^4 \sim 10^5\ s^{-1}$，而一般熔体流动速率测定时的剪切速

表 2.12-8 不同国家测试塑料熔体 MFR 的标准

熔体流动速率测试方法	毛细管直径 /mm	温度 /℃	负荷 /kg
中国 GB/T 3682—1983	ϕ0.209 5	200	5.0
		220	10.0
美国 ASTM D 1238—85	ϕ2.095 5	200	5.0
		230	3.8
德国 DIN 53735—70		200	5.0
		220	10.0
日本 JIS K7210—84	ϕ2.095 5	200	5.0
		220	10.0
		230	3.8
国际 ISO 1133—1981	ϕ2.090	200	5.0
		220	10.0

率一般小于 $10^3\ s^{-1}$，所以，熔体流动速率不能代表高剪切速率下，即注塑情况下塑料的流动能力。于是，必须应用高剪切毛细管流变仪或转子流变仪测定塑料的流动性和流变性。

4.1.2 热性能

塑料的热性能指标主要包括熔融（潜）热、比热容、热导率、热扩散系数等。

1）熔融（潜）热 是指熔融或形成结晶聚合物时需要的能量，由此可见，注塑结晶型塑料所消耗的能量一般比非晶塑料多。而不同分子结构的结晶型塑料，其熔融（潜）热也不一样。

2）比热容 比热容是指单位质量的物料温度升高 1℃ 时所需要的热量（J/kg·K）。比热容越大，相同质量的塑料达到一定的高温，所需要的热量就越多，比如加热 PE、EVA、PA11 以及纤维素等需要更多的热量。注塑过程中，塑料加热或冷却特性是由塑料熔体的焓（热含量）与温差决定的。由于物料比热容不同，则与加热料筒之间的温差也不同，这必然影响到物料的塑化能力，直接影响注塑制品的性能。

3）热导率 热导率是材料传播热量速度的反映。热导率越高，材料传热能力越强。塑料的热导率一般较低，所以无论是加热或者冷却，都比较困难。为了提高加热和冷却效率，在热导率不变的情况下，可以采取其他一些措施，比如在料筒中设分流梭，减小塑料熔体的厚度；或采用热流道模具等。

4）热扩散系数 热扩散系数是指温度在加热物料中传递的速度，又称热导率。塑料的热扩散系数一般也很低，这对于确定加热或冷却的工艺条件时应注意。

5）热稳定性 热稳定性是指聚合物发生化学变化（降解）的温度。对于评定塑料而言，最重要的是掌握熔化温度（或玻璃化温度）和热稳定性之间的温度区间，因为这一区间就是塑料成形加工的温度区间。这个区间越小，位置越高，说明该塑料品种的加工性能越差。

塑料的热稳定性不仅和其本身的化学本性有关，还与配方中所含的稳定剂有关。所以，引起塑料降解（分子量降低或交联）的不仅有自身因素，还有外界因素，包括配方，注射的次数等。

4.1.3 原料的几何形状

注塑用塑料原料大多数为粒料。有时也使用一些回头料、粉碎料，呈不规则碎屑。还有用粉料进行注塑成形的。对于不同形状的原料形状，应该适当调整注塑机的加料口形状和结构、螺杆形式（渐变或突变）、螺杆压缩比以及其后的混炼元件等。

4.2 工艺控制因素

4.2.1 温度

1）料筒温度 料筒温度的选择与所用物料的性能有关。料筒温度范围应该控制在物料的黏流温度（T_f、T_m）至分解温度（T_d）之间。对于 $T_f \sim T_d$ 范围较窄的物料，料筒温度应该偏向低温区域，相反，则应该偏向高温区域。对于流动性差的塑料，比如 MFR 较小的塑料、填充量较大的塑料、黏流活化能较高的塑料，都应提高料筒温度，以有效降低这些塑料品种的熔体流动性。对于薄壁或长流程的复杂制件、带金属嵌件的制件，应提高料温增加其流动性和充模能力。而对厚壁制件，应避免过高的料温导致的内应力，所以要选择较低的料筒温度。

料筒温度的分布原则，通常是从料斗到喷嘴由低到高，使塑料逐步受热、熔化、塑化（均化）。料筒料斗处应设有冷却装置，以防止物料结块，堵塞下料。料筒温度是由温度传感器（热电偶）检测，通过控制器对加热时间和功率进行调节。在调节过程中，一般应逐渐从低温向高温调节，直到温度合适为止。但应注意，在高温区不要停留过长时间，以免物料分解。

2）喷嘴温度 喷嘴温度通常低于料筒的最高温度，这是为了防止熔料在直通式喷嘴可能发生的“流延现象”。大多数情况下，喷嘴温度应比料筒前段温度低 10℃左右。喷嘴温度的影响可以从塑料注射时所生成的剪切热得到一定的补偿。喷嘴温度的设定一定要与料筒温度相匹配，还要考虑喷嘴的结构形式。选用低注射压力时，可以适当提高喷嘴温度，而对于高注射压力，可以适当降低喷嘴温度。

3）模具温度 模具温度是指与制品接触的模腔表面温度。模具温度应定在塑料的玻璃化温度或热变形温度以下，以使塑料冷却定型。模具温度的选择取决于物料性质、制品的大小和形状及模具结构等因素。对于无定形塑料，如果熔体黏度低或模具结构简单，则采用低模温。反之，则需要采用较高的模温。对于结晶型塑料，模温高时，塑料在最大结晶区域的停留时间长，结晶度高，得到的塑料制品的硬度大（有时会发脆），强度高，但收缩率大。模温低时，物料冷却时间短，结晶度低，制品柔软，挠曲性好。

不论是无定形还是结晶型塑料，模具温度对制品中大分子的取向和内应力影响极大。模具温度较低时，冷却速率快，大分子的解取向能力差，取向度高，因此塑料制品的内应力大。如 PC、PS 等应采用较高的模具温度。而对于模腔形状复杂、壁厚变化大或带有嵌件的制品，也应该采用高模温，既保证了熔体的流动性，又可以避免较高的内应力。

4.2.2 压力

注塑过程中的压力包括塑化压力、注射压力和保压压力三种。

1）塑化压力 塑化压力又称为背压，是螺杆顶部熔料在螺杆转动后退时所受到的压力。其大小通过液压系统中的溢流阀调节。塑化压力（背压）的大小与塑化质量、驱动功率、反流和漏流及塑化能力有关。背压对熔体温度的影响很大。通常，提高背压，增加了系统的阻力，螺杆后退的速度减小，熔料在料筒内的停留时间增加，物料温度上升，熔体温度均匀性和混合均匀性提高。增加背压还使熔料更加密实，有利于驱赶掉物料中的挥发分。但是，如果在螺杆转速不变的情况下，增加背压会增加计量段螺槽中熔料的反流和漏流，降低物料的输送能力，减小塑化量，增大了功率消耗，而且过高的背压还会导致塑料的降解。在螺杆预塑开始时应降低背压，否则会引起熔体过热和各处温度分布不均，使制品的残余应力过大，使制品产生翘曲变形。

实际生产中，塑化压力应在保证制品质量的前提下越低

越好。对于热敏性塑料（如PVC、POM等），背压应尽量低，以缩短塑料在料筒内的停留时间，避免降解的发生。而对于熔体黏度很低的塑料（如PET、PA等），过高的背压会使熔料的反流和漏流增加，使塑化能力急剧下降。对于热稳定性好的塑料（如PP、PE、PS等）或需要混料、混色的塑料，可适当提高背压，增大塑化效果。

2）注射压力　注射压力是指注射过程中，螺杆顶部对塑料熔体所施加的压力。其作用是克服塑料从料筒流向型腔的阻力，给予熔料一定的充模速度并对熔料进行压实。在选择注射压力时，首先要考虑注塑机的注射压力范围。如果注射压力过小，则熔体不易充满型腔；过大，则会引起制品溢边、胀模等不良现象，甚至造成压力波动、过载等严重问题。

从克服塑料熔体流动阻力的角度看，流道结构的几何因素是最主要的因素。在其他条件相同的情况下，柱塞式注塑机的注射压力大于螺杆式注塑机。而配方中外润滑剂的使用也可大大减小塑料与料筒之间的摩擦因数，从而可在较低的注射压力下成形。同时，对单浇口而言，中心浇口与侧浇口相比可缩短熔体的流动长度，因而可减小注射压力；多浇口可减小熔体的流动长度，减小所需的注射压力。制品的厚度对注射压力有很大影响，制品厚度越小，流动阻力越大，所需的注射压力越大，反之亦然。

注射压力决定了塑料熔体充模速率以及制品的最终质量。表2.12-9为常用塑料品种的注射压力数据。

表2.12-9　注射压力范围

制件形状、要求	注射压力/MPa	适用塑料
熔体黏度较低，形状精度一般	70～100	聚乙烯、聚苯乙烯
中等黏度，精度有要求，形状较复杂	100～140	聚丙烯、聚碳酸酯、ABS
黏度高，薄壁长流程，精度高且形状复杂	140～180	聚砜、聚苯醚、聚甲基丙烯酸甲酯
优质、精密、微型	180～250	

3）保压压力　保压压力是熔融树脂充满型腔后，螺杆头部继续作用于熔体的压力，其作用在于压实和补缩。保压压力对成形制品的质量影响很大。保压压力不足时会造成制品产生凹陷、气泡、收缩过大等缺陷；保压压力过大时会出现过度充填、浇口附近应力过大、脱模困难、成形时间延长等问题。而适宜的保压压力可降低制品的收缩率、使批量产品的尺寸稳定性提高。

实际生产中，保压压力一般等于或小于注射压力。为改善制品的质量，也可采用分段保压压力控制。一般常用的方式有下列两种。①逐段下降的保压压力：可以避免过度保压，减少浇口附近与流动末端的密度差，并可减少残余应力，避免变形。②先低后高的保压压力：第一段较低的保压压力，可防止毛边产生，第二段较高的保压压力，在表层已固化时，可提高保压压力补偿收缩，避免表面凹陷。

4.2.3　时间

完成一次注塑过程所需的时间称为一个成形周期。在整个模塑周期中，以注射时间和冷却时间最为重要。

注射时间（即充模时间），包括充模时间和保压时间。当注射行程一定时，注射速度与注射时间成反比。在实际生产中，注射时间越长，制品越易产生冷接缝、密度不均、制品内应力大等弊病；合理缩短注射时间，可以减少熔体在模内的温差，改善压力传递效果，保持制品密度均匀，提高制品力学性能和表面光泽性。当用高速注射时，可以低温模塑，缩短成形周期，提高生产效率。但注射时间过短，熔体离开喷嘴后会产生不规则流动，且产生大的剪切热而烧焦物料。在高速注射时，模内的气体往往来不及排出，夹杂在物料中严重影响制品质量。实际生产中，注射时间一般为3～5 s，保压时间一般为20～120 s。

冷却时间主要取决于制品的厚度、塑料的热性能、结晶性能和模具温度等。冷却时间的终点，应以保证制品脱模时不变形为原则，一般为30～120 s。通常，玻璃化温度高的无定形塑料制品和结晶速率快的制品所需要的冷却时间较短。

4.3　成形工艺要点

（1）充模流动

塑料熔体在相对较冷的模具内的流动，叫充模流动。在生产实践中，通常熔体是通过塑料制品平面内的浇口流动的。此时，熔体前缘的运动特性是不同的，一般分为三个阶段：第一阶段，相当于熔体流的开始部分，熔体前缘呈圆弧形，即熔体呈放射状流展；第二阶段，前缘从圆弧形逐渐过渡到直线形，即当各角落充满后，其端部从圆形变为扁平纵断面；第三阶段，相当于熔体主流，前缘呈直线形移动，直到充满模腔。如图2.12-33所示。

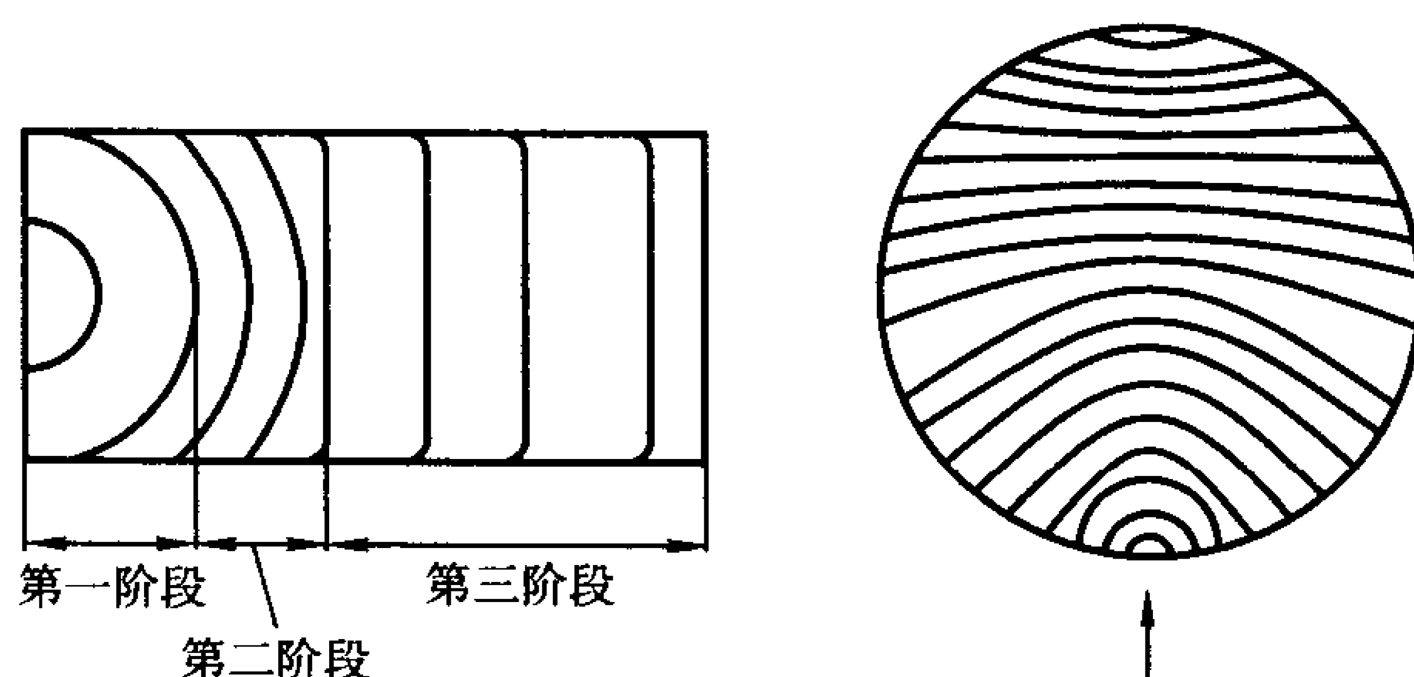


图2.12-33　塑料熔体的充模流动示意图

（2）加热与冷却

塑料在注塑成形过程的加热和冷却是十分困难的。这就需要很复杂的设备和能耗才能使注塑成形中塑料制品各部分的温度一致。在注塑成形中，对塑料熔体加热还不能将推动传热速率的动力-温差提得太高，这是因为塑料会在局部高温下降解。而冷却时，也不能使冷却介质与熔体之间的温差太大，否则会因为冷却过快而产生很大的内应力。这时，塑料制品皮层降温速率远比内层快，形成坚硬的外壳。而内层继续冷却时，必然会因为收缩使皮层处于被拉伸状态，从而形成较大的内应力。在这种条件下冷却的塑料制品，物理力学性能，如抗弯强度、抗拉强度等比较低。严重时，还会出现翘曲变形、开裂等问题。

在注塑成形中，塑料熔体的黏度很大，流动中会因为内摩擦产生大量的热量（剪切热）。借助剪切热使塑料熔体温度升高是十分有效的方法。

塑料熔体在流动过程中，由于黏度大，在较短的流道内产生很大的压力降，从而使制品前后部分的密度不同，这也会消耗一部分热能。同时，结晶塑料在受热时，会发生相转变，产生额外的潜热，这对工艺条件的设定十分重要。

（3）制品收缩和翘曲

1）收缩率　塑料成形收缩率是指制品尺寸对于注塑模腔尺寸的绝对减小量或相对减小量。一般按下面公式计算试样的收缩率。

$$S = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\%$$

式中，S 为试样收缩率，%；L_0 为模具型腔上任意单向上的尺寸；L_1 为试样在不同测试时间相应单向上的尺寸。

引起塑料制品成形收缩的原因包括：热收缩；相变收缩；取向收缩；压缩收缩以及后收缩等。影响塑料制品成形收缩率的因素很多，几乎包括注塑成形中的所有工艺参数。

① 注射压力和保压压力　一般而言，注射压力高，制品的成形收缩率低，反之亦然。注射完成后到浇口封闭前，对制品收缩率起作用的主要是保压压力，如果浇口冻结时间一定，提高保压压力也会使塑料制品的成形收缩率降低。

② 熔体温度　塑料制品的成形收缩率并非随着料温的增加而单调增加，这是因为料温增加后，物料的黏度下降，在不改变其他条件（如注射压力等）的情况下，模具内塑料熔体的压力损失会减小，这有利于注射压力的传递，从而抵消了熔体温度升高对收缩率的影响。

③ 模具温度　随着模温的升高，塑料的成形收缩率明显增大。这是因为模具温度高，制品脱模后的热收缩量大，所以成形收缩率提高。另一方面，随着模具温度的升高，注射压力容易充分发挥作用，能够使制品脱模时弹性恢复增大，使成形收缩率减小。

④ 注射速率　注射速率是指单位时间内注射入模具型腔的熔体体积。根据固化层增厚的原理，注射速率增高时，熔体在模壁处的固化层减薄，使收缩率增加；但从料温和压力传递的角度而言，增大料流速率有利于压力传递，同时，注射速率增大，会使塑料熔体在充模过程中产生的剪切生热增加，提高了熔体的温度，这些因素都会使成形收缩率下降。塑料制品的成形收缩率随着注射速率的增大而下降，但下降的幅度较小。如果注射速率过高，会使制品的取向度增加，在一定条件下，会增加制品的后收缩率，并且造成翘曲、变形等缺陷。

2）翘曲　翘曲指注塑制品的形状偏离模具型腔的形状，是塑料制品常见的缺陷之一。翘曲发生的主要原因是塑料制件各向非均匀性收缩，即塑料制品中大分子链在内应力作用下发生内部移位。影响塑料制品这种复杂的非均匀性收缩的因素包括：①因制件冷却不均匀而导致的不对称的热收缩；②非均匀性平面和体积收缩；③因流动诱导取向而产生的各向异性行为；④因几何效应而产生的不同热应变。

影响注塑制品翘曲的主要因素有以下几个方面：①塑料品种及模具材料；②制品结构、模具结构、模具强度、加工精度和表面粗糙度；③注塑成形工艺条件。

为减小翘曲发生，应该采取以下措施：①适当降低注射和保压压力；②提高料筒、模具温度；③增大螺杆背压；④制品设计更合理。

(4) 取向和结晶

1）取向　当塑料熔体受剪切应力作用并把这种剪切作用“冻结”下来，所形成的结构就是“取向”。取向可按不同的标准分为很多种，如“剪切流动取向”和“拉伸流动取向”；“单轴取向”和“双轴取向”；“等温流动取向”和“非等温流动取向”；“结晶取向”和“非结晶取向”等。

取向对制品性能的影响主要表现为制品性能的各向异性。在取向方向上，制品的力学性能明显增加。对于结晶塑料而言，取向是由连接晶片的链段起作用的，其强度随着取向而增加，但断裂伸长率降低。

随着模具温度、制品厚度（即型腔深度）、塑料的熔体温度等的增加，大分子取向有减弱的趋势；增加浇口长度、压力和浇口的封闭时间，大分子取向会随之增加；为减小大分子的取向程度，浇口应设在型腔深度较大的地方。

2）结晶　结晶型塑料的大分子链呈规整排列，这种就是聚合物结晶结构。但聚合物的晶体不整齐、不完善，结晶度低，所以通常又被称为半晶结构。评定塑料大分子结晶性的指标包括晶体形状、大小、等规度、结晶度等。塑料大分子的结晶能力强，说明分子链排列有序而紧密，分子间作用力强，密度提高；结晶度高会提高塑料制品的软化温度、热变形温度，减短制品的模塑周期，提高塑料制品的刚度、拉伸强度。但是随着结晶度的提高，冲击强度会下降，收缩加大，材料更容易翘曲，制品透明性下降。

在注塑成形中，塑料大分子是在应力、温度变化的条件下结晶的。所以，在这种条件下控制好大分子的结晶形态、大小和结晶度等参数是十分困难的。在实际生产中，必须考虑以下因素对塑料制品大分子结晶的影响。

① 料温及模温　聚合物的结晶温度范围是在 $T_g \sim T_m$ 之间。而且在 $T_g \sim T_m$ 之间有一个最适宜结晶的温度 T_{max}。控制料温和模温就能控制结晶生长的速率，得到希望的结晶度。

注塑时，料温与模温之差称为过冷度（表示冷却速率的高低）。控制过冷度就能控制大分子的结晶。在过冷度很大时，冷却速率很快，结晶在非等温情况下进行，大分子链会被冻结在无定形状态，进入晶格结晶的分子链很少。这时，结晶度很小，结晶结构相当不完善，制品一般呈现透明状。相反，如果过冷度适中（使结晶在 T_{max} 发生），结晶结构较为完善，结晶度最大。

② 应力　熔体压力提高、剪切作用都会加速结晶过程。压力会影响球晶的尺寸和形状，低压下容易生成大而完整的球晶，高压容易生成小而不规则的球晶。在注塑成形过程中结晶过程的重要特点是非等温性。当熔体进入模具时，接近表面层先生成小球晶，而内层生成大的球晶，近浇口处的结晶度高，而远端则结晶度低，这样会造成制品性能上的不均匀。

(5) 熔接缝

在注塑成形中，如果熔体前缘的特殊部分呈不均匀流动，以至流率大大降低，或者在充模期间，在一段时间内熔体完全停滞，就会产生熔接缝。

塑料制件的熔接缝一般分为两类：热熔接缝和冷熔接缝。熔体在充模流动中碰到障碍物（如嵌件）后，分成两股或多股熔体，绕过障碍物，分开的熔体又重新汇合并继续流动。这时所形成的熔接缝称热熔接缝。在多点浇口体系中，如果从不同浇口汇集的熔体流（即当这样两股流动的熔体相遇后），在没有压力的情况下彼此接触（不再产生新的流动），这时所产生的熔接缝称为冷熔接缝。

熔接缝的产生，会使塑料制件的物理力学性能，如冲击强度、抗拉强度、断裂伸长率等受到严重影响，而且还会影响塑料制件的外观质量。因为熔体流动一段距离后，温度会有所下降，两个料前锋汇集时不能很好地相互融合（即不完善的分子缠结）；料前锋之间可能夹杂气体和杂质，使熔料的接触面减小，导致力学强度下降。而且熔料表面一般会形成 V 形缺口，这也是强度下降的原因之一。

熔接缝的强度和外观质量可以通过以下的措施加以改善：①提高熔体温度（料温）和模具温度；②提高充模速率；③提高注射压力和保压压力；④退火处理；⑤材料的选择，无定形脆性塑料（如 PS、PVC、SAN）的熔接缝使塑料制件损害很严重，而无定形韧性塑料（如 PC、ABS 等）熔接缝对塑料制件损害小，在最有利的成形条件下，熔接缝对塑料制件损害可以忽略，半结晶型塑料（如 PA、POM、PP、PET）在有利的成形条件下，熔接缝对塑料制件的强度损害也可以忽略；⑥模具设计浇口位置和数量会极大地影响熔接缝的数量和强度。

(6) 表面粗糙度

塑料制品的表观缺陷包括以下几方面。

1）凹陷、缩孔　凹陷、缩孔一般是由于注射压力不足，使制品表面与模具表面无法完全接触，或因物料冷却速率低而造成的。因此，克服凹陷、缩孔的措施一般是提高模具温度，加大注射压力和保压压力等。

2）无光泽（或光泽不均）、暗纹　原因一般为冷却速率过快。塑料熔体在充模过程中，先在模壁上形成一层薄而硬的壳层。此壳在充模过程中受到拉伸应力、剪切应力等的作用，就会在其表面产生暗纹或变浑，以至于表面无光泽。此外，充模中产生的不稳定流动也会出现此类缺陷。提高模具温度和料筒温度可以改善此类缺陷。当然，模具表面质量也很关键。

3）银丝　这是由于塑料注塑前未充分干燥。水分在注射过程汽化并被夹杂于制品中或附着于表面。

解决办法是塑料在注塑前用烘箱或料斗干燥器充分干燥（适当提高干燥温度，延长时间），并对料斗采用适当的密封和保温措施，防止再度吸潮。

4）熔接痕　原因为塑料熔体流动性不够，充模性能差，不能保证不同方向料流汇合时很好地融合。或者模具型腔、型芯表面涂有过量的脱模剂，致使料流汇合处夹着一层油膜，不能很好融合，形成了熔接痕。消除的方法一般为提高模温、料温，提高注射压力和注射速率。提高模具的排气能力也很重要。

5）颜色不均匀　原因是加工温度过低，色料或色母料塑化不均匀；或者加工温度过高，在塑料制件表面引起聚合物、颜料发生降解。解决的措施主要是控制好料温和模温。

6）龟裂　原因一般为大分子取向引起的巨大内应力所致。提高模温、料温以及对制品进行热处理即可消除。提高注塑料制件的外观质量，影响因素复杂，牵涉面广，要解决问题很多。如在塑料着色时选择耐热性佳、着色力强、分散性好、不迁移、耐老化的着色剂，将有制于制品外观质量的提高。此外，采用喷涂、烫印、丝印、塑料电镀、真空镀膜等工艺方法与装备对塑料制品进行表面装饰，也已成为提高外观质量的极为有效的措施。

（7）内应力分布

所谓内应力，是指注塑料制件出模后残存在制品中的，未松弛的各种应力之和。注塑制品的内应力不仅对塑料制品的物理力学性能、光学性能等有很大影响，而且在很大程度上决定制品的最终几何形状及外观质量。对于塑料制品内应力产生起作用的因素很多，可由图2.12-34表示。

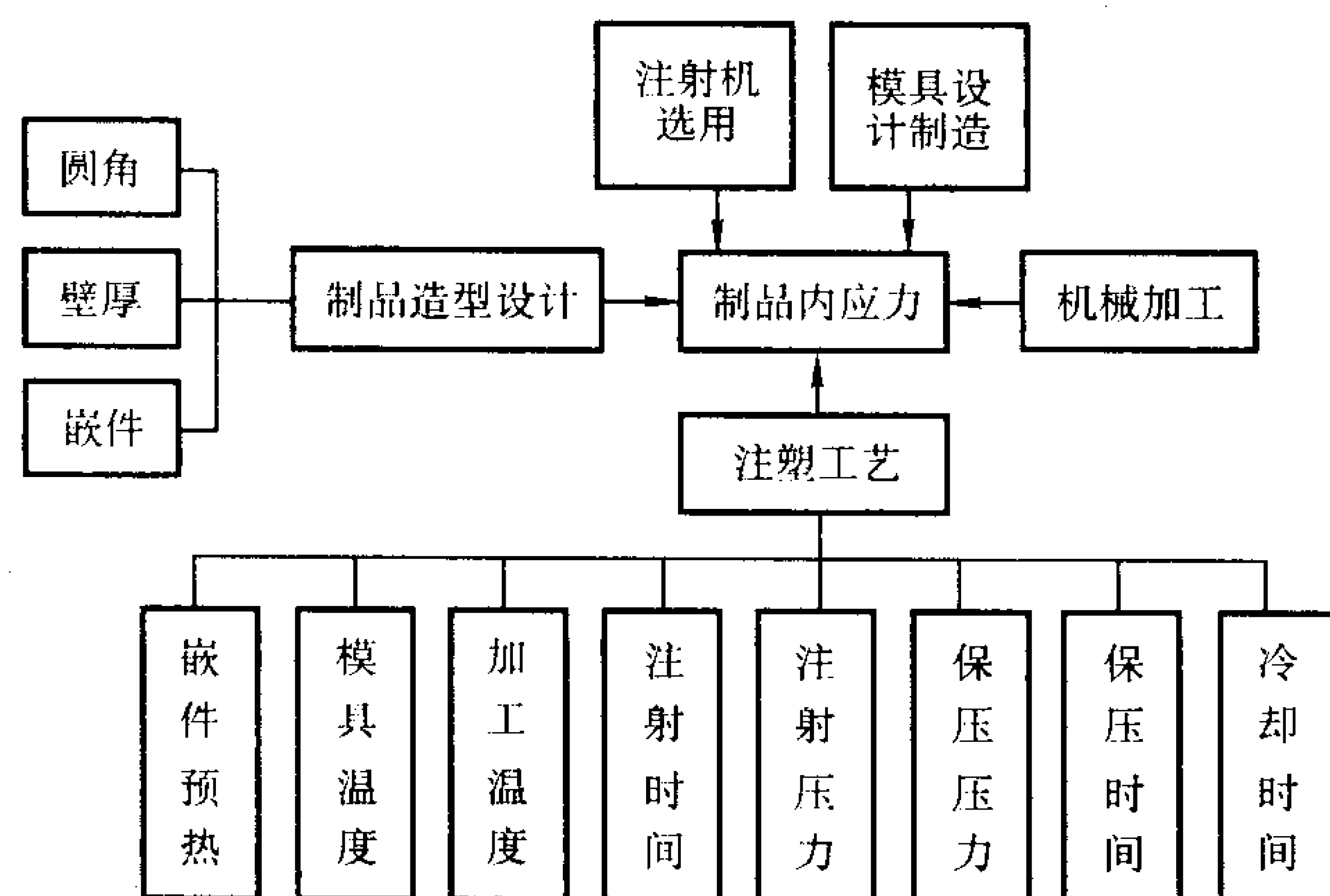


图2.12-34　影响注塑制品内应力的主要因素

内应力测试方法可分为有损测试和无损测试两类。其中，有损测试是利用机械加工或其他加工方法将内应力释放、测量内应力释放产生的释放应变，如剥层法、应力松弛法和钻孔法。而无损测试是利用材料物理性质的变化或晶体结构参数的变化测量残余应力，如双折射法、X射线衍射法。

塑料制件的内应力主要包括三种：取向应力、温度应力、构型体积应变。

取向应力是在塑料制件迅速冷却情况下由大分子的取向结构形成的。由于低温时黏度过大，这种内应力不易很快松弛。它会影响制品的尺寸稳定性和物理性能。熔体温度和模具温度对取向内应力影响很大。提高料温和模温，塑料制件大分子的取向会下降，可以有效地抑制取向应力的产生。此外，降低注射压力、保压压力，增大制件厚度等降低大分子取向的措施，都能减小塑料制品的取向应力。

温度应力是充模过程中，自由收缩的内层对坚硬的皮层产生拉伸应力的结果。温度应力有时可以通过气泡或凹痕的消除而释放，也可以用"退火"的方法消除。但是，最有效的措施为减小塑料制品的过冷度，使塑料制件缓慢冷却。

构型体积应变是由于制品的几何形状所造成的不同收缩，尤其是在制品不同厚度的断面处更为突出。消除构型体积应变的有效方法是"退火"和提高模温。

5　典型注塑成形工艺

5.1　聚烯烃塑料制品

聚烯烃塑料是典型的热塑性塑料，外观为白色蜡质状半透明材料。密度小于水，无毒，无味。易燃烧，且离火后能继续燃烧，火焰上端呈黄色，下端为蓝色。燃烧时会熔融滴落且有明显的石蜡燃烧气味。

聚烯烃塑料是以聚烯烃树脂为主体，添加必要的助剂配合而成。包括含2~5个碳原子的不饱和烯烃的聚合物及共聚物，主要品种有聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚丁烯（PB）以及聚4-甲基-1-戊烯（TPX）等。

5.1.1　聚乙烯（PE）塑料的注塑成形

聚乙烯根据合成方法和密度不同，可分为三类：高密度聚乙烯（HDPE）、中密度聚乙烯（MDPE）和低密度聚乙烯（LDPE）。还有线形低密度聚乙烯（LLDPE）、超高分子量聚乙烯（UHMWPE）和茂金属催化聚乙烯（MPE）等品种。以下着重介绍前三类品种的注塑成形工艺。

（1）工艺特性

1）热稳定性　PE熔点一般在100~150℃之间；分解温度一般为250℃以上（在不和氧接触的情况下，分解温度可高达300℃以上）。所以，PE的热稳定性很好，而且其加工温度范围也很宽。

2）流动性　在热塑性塑料中，PE的黏度属于较低的。塑料流动性一般用熔体流动速率表示，表2.12-10为不同密度PE的熔体流动速率。

表2.12-10　不同密度PE的熔体流动速率

品种	熔体流动速率/g·(10 min)$^{-1}$
LDPE	1~31
MDPE	0.5~20
HDPE	0.2~8

3）流变性　PE是柔性链大分子，属于非牛顿流体。在注塑成形中，PE熔体黏度随着剪切作用的增加而降低。因此，在注射充模时提高注射压力和注射速率对提高PE熔体的流动性作用比提高温度更加明显得多。PE熔体还具有明

显的黏弹性，所以施加的应力释放后有一定的弹性回复。

4）结晶性 PE是典型的结晶性塑料，在加热熔化时需要消耗更多的热量。PE有明显的熔点，而不同类型的PE的熔点范围也不一样。在注塑成形过程中，适当提高模具温度，不仅能提高PE的结晶度和结晶形态的完善性，还可以使残余应力松弛掉，有利于制品力学性能的提高。如果模具温度过低，浇口会过早冻结，造成补缩不足，后收缩严重，结晶度低且内应力大。表2.12-11为不同PE的熔点范围。

表2.12-11 不同类型的PE的熔点

品种	熔点/℃
LDPE	108～126
MDPE	126～134
HDPE	126～137

5）吸湿性 PE的吸湿性很小（≤0.01%），可以不进行干燥处理。

（2）树脂的准备

PE注塑成形的配方比较简单，除适量的着色剂外，根据需要还可添加一些抗氧剂等助剂。原材料准备的过程中，主要应该测试所用PE的具体熔点、熔体流动速率等参数。

（3）生产工艺

表2.12-12、表2.12-13列出了LDPE，HDPE典型的注塑工艺参数。

表2.12-12 LDPE的成形工艺参数

项目		成形参数
螺杆转速/r·min^{-1}		30～40
温度/℃	喷嘴温度	160～200
	料筒温度：第一段	170～200
	第二段	180～210
	第三段	160～180
	模具温度	20～50
压力/MPa	注射压力	一般60～100（最大可达150）
	保压压力	40～50
时间/s	注射时间	0～5
	保压时间	15～60
	冷却时间	15～60
	模塑周期	40～140
注射速率		可采用高的注射速率
干燥		一般不需要

表2.12-13 HDPE的成形工艺参数

项目		成形参数
螺杆转速/m·s^{-1}		0.8～1.3
温度/℃	喷嘴温度	220～260
	料筒温度：第一段	160～220
	第二段	200～250
	第三段	200～250
	第四段	200～260
	模具温度	20～60
压力/MPa	注射压力	80～140
	保压压力	50～60
	背压	5～20
时间/s	注射时间	0～5
	保压时间	15～60
	冷却时间	15～60
	模塑周期	40～140
注射速率		可采用较高的注射速率
干燥		一般不需要
计量行程		（0.5～4）D（D为螺杆直径）
残料量/mm		2～8

注：PE塑料制品的收缩率较大（1%～2.5%）。由于玻璃化温度远远低于室温，当制品在室温下存放或使用时，容易发生后期结晶而产生后收缩现象。后收缩量随着制品的厚度而定，制品越厚，后收缩量越大。通常，后收缩总量的90%约在制品脱模后6 h完成，剩余10%约在随后的10 d内发生。所以，PE制品在脱模24 h后基本可以保证形状和尺寸的稳定性。成形时适当提高注射压力和保压压力、延长保压时间、提高熔料温度和模具温度，都可以减小PE制品因后结晶而形成的后收缩。

5.1.2 聚丙烯（PP）塑料的注塑成形

（1）工艺特性

1）PP为乳白色高结晶度的硬质聚合物。PP制品结晶度一般在50%～70%，而原生树脂的结晶度可以达到90%以上。PP具有较为明显的熔点，熔点的范围一般为160～170℃。

2）PP热稳定性较好，分解温度可高达300℃以上。这对PP的成形加工十分有利。但是，PP对氧的敏感性较大，这就减小了PP成形加工的温度范围。PP的注射温度一般在190～280℃之间。为缩短成形过程中的受热时间，提高成形加工效率，可以对PP进行适当的预热。若在70～120℃条件下预热后再成形，生产效率可以提高30%。

3）PP的熔体流动性较好。PP的假塑性（即“切力变稀”的程度）比HDPE明显，而且压力对熔体黏度的影响比温度显著。为了避免PP的热、氧降解，在实际生产中仍然以调节剪切应力为主，因为这种措施既安全有效，又方便快捷。

4）PP熔体弹性较大，冷却凝固速度快，易产生内应力。PP的注塑成形收缩率比较大（1%～2.5%），具有明显的各向异性。而且，取向度较高的PP制品出模后收缩也十分明显。所以，在注塑成形过程中，应该适当提高料温和模温，降低PP制品的取向度，提高其制品形状和尺寸的稳定性。

5）PP在模具设计合理的情况下，其折叠性能十分突出。可以用于各种铰链（合页）制品。

6）PP的成形适应性很强，一般注塑机都适用。

（2）树脂的准备

PP树脂的形态包括粒状和粉状两类（粉料在生产中不常见），应该根据具体需要选用不同形态的PP树脂。PP在注塑成形前，必须进行熔体流动速率（MFR）的测定，以确

定PP树脂的流动性。用于注塑成形的PP的MFR一般要在1～10 g/（10 min）之间。MFR高的PP树脂在加工中的流动性好、制品形成大内应力的概率较低，从而可以避免制品翘曲等缺陷。PP的吸水性很小，平均吸水性小于0.02%，所以在注塑成形前可以不进行干燥处理。

由于PP耐老化性能不好，所以，在PP注塑配方中，往往需要加入一些稳定剂（如抗氧剂、紫外线吸收剂等）。此外，根据需要还可以加入适当的光遮蔽剂、着色剂、填充剂等。以下是一种PP室外制品的配方实例。

组分	PP	抗氧剂1010	抗氧剂DSTP	紫外线吸收剂三嗪	炭黑
用量	100	0.5	0.3	0.5	0.5

（3）生产工艺

表2.12-14列出了PP典型的注塑工艺参数。

表2.12-14　PP的成形工艺参数

项　目		成形参数
螺杆转速/r·min⁻¹		30～60
温度/℃	喷嘴温度	180～220
	料筒温度：第一段	180～220
	第二段	210～240
	第三段	180～220
	模具温度	20～50
压力/MPa	注射压力	80～140
	保压压力	60～90
时间/s	注射时间	0～5
	保压时间	20～60
	冷却时间	15～60
	模塑周期	40～140
注射速率		根据实际情况而定
干燥		一般不需要

注：1. 选择PP注塑成形温度时，不仅要考虑PP的熔化过程，还要考虑成形温度对制品表面粗糙度、尺寸稳定性、力学性能等的影响，以及该成形温度下PP熔体流动速率（MFR）的变化情况。
2. 在PP注塑成形中，一般采用较高的注射压力，以防止物料在充模时的冷却效应，影响熔体的流动和顺利充模。
3. 模具温度应根据具体情况而定。高模温能提高制品结晶度和硬度，减小制品内应力。而低模温则可以提高制品的韧性，减小收缩率。

5.2　PS和ABS塑料制品

5.2.1　聚苯乙烯（PS）塑料的注塑成形

（1）工艺特性

1）PS是一种非晶聚合物，黏流温度（熔化温度）的范围较宽。PS从100℃左右开始软化，120～180℃之间成为流体。此外，PS的热稳定性较好，其分解温度一般大于300℃。

PS的比热容 c_p 比较低，为（1.3～1.5）×10³ J/（kg·K）。所以，PS加热熔融快、塑化效率高、冷却固化迅速。

2）PS的流动性好，熔体黏度适中，易于注塑成形。PS熔体是典型的假塑性流体，其表观黏度会随着剪切速率（剪切应力）的增加而降低。

3）PS制件的内应力较大，在注塑成形过程易碎裂，并且制件对缺口很敏感，热膨胀系数较大。所以，在制品设计和模具设计时，尽量避免厚度的突变、金属嵌件的引入等。

4）PS是高透明性塑料。在注塑成形过程中，制件受到的剪切作用使PS大分子局部取向，不仅会影响PS制品的折射率，更容易导致制件产生内应力。所以，对某些有特殊要求的PS制品，出模后的热处理过程是必需的。

5）PS树脂的着色性、粘接性、印刷性优异，易于进行后续加工。

（2）树脂的准备

PS在注塑成形前，必须进行熔体流动速率（MFR）的测定，以确定PS树脂的流动性。用于注塑成形的PS的MFR测试条件为170℃、5 000 g载荷。PS的MFR越大，流动性越好，制品形成大内应力的概率越低。PS的吸水性很小，平均吸水性小于0.05%，而成形加工允许树脂的含水量为0.1%，所以在注塑成形前可以不进行干燥处理。

表2.12-15列出了几种PS制件的典型配方。

表2.12-15　几种PS制件的典型配方

配方	光氧化稳定PS体系	阻燃性PS体系	防老化PS体系
PS	100	74	100
UV-9	0.1～0.5		0.1～0.9
70%氧化石蜡		15	
40%氧化石蜡		4	
三氧化二锑		7	
N-环己基乙醇胺			1

（3）生产工艺

表2.12-16列出了PS典型的注塑工艺参数。

表2.12-16　PS的成形工艺参数

项　目		成形参数
螺杆转速/r·min⁻¹		30～60
温度/℃	喷嘴温度	180～240
	料筒温度：第一段	160～240
	第二段	180～250
	第三段	170～240
	模具温度	20～60
压力/MPa	注射压力	80～140
	保压压力	30～60
时间/s	注射时间	0～3
	保压时间	15～40
	冷却时间	15～40
	模塑周期	40～90
注射速率		一般较快
干燥		一般不需要（如需要，条件为60～70℃干燥2 h）
热处理		在低于PS制件热变形温度5～20℃，退火2～4 h

注：PS树脂在加工中，虽然流动性好，但制品的韧性差、内应力大，尤其是大型薄壁制品的注塑成形过程中，容易出现溢边、缺料、裂纹、银纹等缺陷。注塑过程中，模具温度高，会减小制品内应力，克服PS制品的脆性；但是这样会降低生产效率。因此对于一般制品而言，应采取低模温（水冷），之后采用热处理的方法减小或消除制品内应力。

对于PS制品的内应力大小和分布，可以通过偏光显微镜进行观察，或利用极性溶剂浸渍进行试验。

5.2.2 ABS树脂的注塑成形

(1) 工艺特性

1) ABS树脂为无定形非晶聚合物，由于品种和规格众多，所以其黏流温度（熔化温度）也有较大的差异。对一般的ABS树脂，通常在160℃以上即可成形。ABS树脂一般在270℃以上开始分解。

2) ABS树脂的熔体流动性适中，黏度不高；熔融固化的速率比较快。

3) ABS树脂组分不同，其吸水性也不同，范围一般在0.2%~0.5%之间。而注塑成形要求的树脂的水分最高含量为0.1%，所以，在ABS树脂注塑成形前，需要对其进行干燥处理。

4) ABS树脂的后加工性能很好，可以印刷装饰各种花纹；很容易进行机械加工，如钻孔、锯切、抛光等。ABS树脂还是非常好的非金属电镀材料，其电镀层与ABS的粘接力比其他塑料高10~100倍。

5) ABS树脂同其他许多极性树脂的相容性好，能很好地与PVC、PC等材料共混，制得性能优良的塑料合金。

(2) 树脂的准备

ABS树脂在注塑成形前，必须进行熔体流动速率(MFR)的测定，以确定ABS树脂的流动性。用于注塑成形的ABS的MFR测试条件为200℃、5 000 g载荷。ABS品种的MFR越大，流动性越好。

ABS树脂的吸水性不是很大，在包装严密、储存得当，而且制品要求又不太高的的情况下，可以不经过干燥处理，直接进行注射成形。但如果制品的要求较高时，而且树脂原材料的含水量有较大时，必须对ABS树脂进行干燥处理（干燥条件见ABS树脂的成形工艺条件）。

(3) 生产工艺

表2.12-17列出了ABS典型的注塑工艺参数。

表2.12-17 ABS的成形工艺参数

项目		成形参数
螺杆转速/r·min⁻¹		30~60
温度/℃	喷嘴温度	180~240
	料筒温度：第一段	190~220
	第二段	190~250
	第三段	180~240
	模具温度	40~80
压力/MPa	注射压力	70~120
	保压压力	50~80
时间/s	注射时间	3~5
	保压时间	15~30
	冷却时间	15~30
	模塑周期	40~70
注射速率		一般采用分级注射：先慢后快
干燥		干燥条件为80~90℃、干燥4 h
热处理		在低于ABS制件热变形温度5~20℃，退火2 h

注：适当提高料筒温度，有利于ABS熔料流动性的提高，有利于熔体充模，特别是对薄壁制品的注塑过程尤为重要。为尽量减小ABS制品的内应力，保压压力也不宜过高。

5.3 聚酰胺塑料（PA）制品

(1) 工艺特性

1) 热性能　PA是结晶性的热塑性塑料，有明显的熔点。由于结构的差异很大，各种PA的熔点差别很大，如表2.12-18所示。PA树脂的结晶度一般在20%~30%之间。结晶度的大小直接影响注塑成形过程中的加热功率和冷却时间(即成形周期)。PA的热稳定性较差，特别是有氧存在的情况下，容易氧化变色。

表2.12-18 部分PA的熔点

PA品种	66	6	610	1010	11	12	612
熔点/℃	250~265	215~220	210~220	200~210	185~220	178~183	205~210

2) 流动性　PA是结晶性塑料。当温度升高到PA熔点以上时，其熔体黏度一般都很低，流动性特别好。PA的黏度随着温度的变化很大，而对剪切速率的敏感度却并不大，其流变性接近于牛顿流体。

3) 吸水性　PA树脂的吸水性大，在高温下容易变色、降解。因此，在注塑成形前必须进行干燥处理，干燥至含水量在0.1%~0.3%以下。表2.12-19为不同PA品种的吸水性比较。

表2.12-19 不同PA品种的吸水性

PA品种	66	6	610	1010	11	12	612
吸水性/%	1.0~1.8	1.5~2.5	0.4~0.5	0.3~0.5	0.4~1.0	0.6~1.5	1.1~1.4

(2) 树脂的准备

PA在注塑成形前，一般进行熔体流动速率（MFR）的测定，以确定PA树脂的流动性。PA的MFR越大，流动性越好。此外，还可以按树脂相对黏度的大小，将PA划分成Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型等品级，也可以估计出PA树脂的流动性。PA树脂的吸水性大，因此，在注塑成形前必须进行干燥处理。PA干燥条件如表2.12-20所示。干燥最好在真空条件下进行，并且要严格控制干燥工艺条件。

表2.12-20 PA树脂的干燥条件

干燥条件 \ 塑料品种	PA6	PA66	PA610	PA1010
真空度/MPa	0.1	0.1	0.1	0.1
干燥温度/℃	100±5	100±5	90~100	100±5
干燥时间/h	15~25	16~24	14~16	8~12

干燥后的PA树脂应达到其成形所要求的含水量，如表2.12-21所示。在注塑成形中，判断PA树脂中含水量的最简单方法是对空注射，通过熔料的光亮度、气泡、银丝等现象进行判断。

表2.12-21 PA树脂的允许含水量

树脂品种	PA6	PA66	PA11	PA610	PA1010
含水量/%	0.1	0.1	0.15	0.1~0.15	0.06~0.1

(3) 生产工艺

以PA6、PA66、PA1010为例，简要叙述PA树脂的生产工艺。表2.12-22列出了PA典型的注塑工艺参数。

表 2.12-22 部分 PA 品种的成形工艺参数

项目		成形参数		
		PA6	PA66	PA1010
螺杆转速 /r·min^{-1}		20～50	20～50	20～50
温度/℃	喷嘴温度	210～240	250～280	200～260
	料筒温度：第一段	230～250	250～300	200～250
	第二段	240～260	260～300	200～250
	第三段	210～220	240～260	190～220
	模具温度	60～100	60～120	40～80
压力 /MPa	注射压力	80～120	80～140	70～120
	保压压力	40～50	40～50	20～40
时间/s	注射时间	0～4	0～5	0～5
	保压时间	10～20	20～50	30～40
	冷却时间	20～40	20～50	20～40
	模塑周期	30～60	50～100	50～100
注射速率			一般较快	
干燥			需要严格干燥	

注：在 PA 的注塑成形过程中，应注意以下几方面的问题。选用高压缩比螺杆的注塑机。螺杆头上装性能良好的止逆环，注塑机应该采用弹簧针阀式喷嘴。加工时的料温一般控制在较低的范围内。高模温时，制件结晶度高，硬度、耐磨性好；低模温时，结晶度低，透明性和韧性较好。PA 制件的注射速率以略快为好。为了加速 PA 制件脱模后的收缩，最好对制件进行热处理和调湿处理，调湿处理是将 PA 制件于相对湿度 65%的大气中放置一段时间，使其达到 4%的吸湿量，或将制件放在水或醋酸钾（醋酸钾：水 = 1.25：1，沸点 121℃）中放置数小时，此时温度控制在 80～100℃之间。

5.4 聚碳酸酯塑料（PC）制品

5.4.1 工艺特性

1）热性能 PC 在加热过程中，无明显熔点，熔融温度一般在 220～230℃之间。

2）流动性 PC 熔体的流动黏度高，流动性差。这就要求模具的流道、浇口尽量短和粗。PC 熔体的流动性与分子量和成形条件密切相关。

3）流变性 由于 PC 分子链中包含苯环，所以分子链具有一定刚性。因此，PC 熔体黏度对剪切速率的敏感性小于对温度的敏感性，可近似认为是牛顿流体。

4）吸水性 由于 PC 分子主链结构中含有酯键，所以对水很敏感，容易发生水解。

5）应力 PC 制件容易应力开裂，所以其后处理是十分必要的。

5.4.2 树脂的准备

PC 树脂在注塑成形前，必须进行熔体流动速率（MFR）的测定，以确定 PC 树脂的流动性。用于注塑成形的 PC 的 MFR 测试条件为 300℃、1 200 g 载荷。PC 品种的 MFR 越大，流动性越好。PC 的流动性很大程度上取决于分子量，所以，应该根据 PC 树脂的品级、牌号等获取其分子量的信息。如有必要和可能性，可以通过 GPC 等方法对 PC 的分子量进行测定。在 PC 加工之前，必须对其进行严格的干燥程序。表 2.12-23 列出了 PC 干燥的基本条件。

5.4.3 生产工艺

表 2.12-24 列出了 PC 典型的注塑工艺参数。

表 2.12-23 PC 树脂的干燥条件

干燥方式	干燥工艺条件
热风循环干燥（鼓风烘箱）	干燥温度：120～130℃ 干燥时间：20～40 h
直接式料筒干燥	干燥温度：115～120℃ 加料量：最大料斗加料量的 50%以上
真空干燥	干燥温度：110～120℃ 干燥时间：10～25 h
真空沸腾干燥	干燥温度：120～130℃ 干燥时间：1～2 h

表 2.12-24 部分 PC 品种的成形工艺参数

项目		成形参数
螺杆转速/r·min^{-1}		20～40
温度/℃	喷嘴温度	270～300
	料筒温度：第一段	270～310
	第二段	280～330
	第三段	280～300
	模具温度	70～1 40
压力/MPa	注射压力	60～140
	保压压力	40～50
时间/s	注射时间	0～5
	保压时间	20～80
	冷却时间	20～600
	模塑周期	50～150
注射速率/m·s^{-1}		8～10

注：在 PC 的注塑成形过程中，应注意以下几方面的问题。对于薄壁制件，料温可以偏高；对于厚壁制品则可偏低。PC 的热稳定性较好，在 300℃以下长时间停留基本不降解，但到 340℃后 PC 熔体仍会出现分解现象。PC 熔体的流动性较差，注射压力一般应该稍高。尽量选用低的保压压力和短的保压时间。采用较高的模具温度能有效解决 PC 制件容易产生内应力的问题。PC 制品容易产生内应力，除用提高模具温度外，热处理是最有效的措施。热处理是将 PC 制件放置于玻璃化温度下 20℃左右（一般为 125～135℃）的空气、甘油、液体石蜡等介质中停留一段时间（视制品厚度、形状等因素而定，从几十分钟到数小时不等）。虽然热处理的方法能有效减小 PC 制件的内应力，但是不能完全消除。

PC 制件的内应力可以通过偏振光仪或极性溶剂法得以了解。极性溶剂法是将制件浸入某些极性溶剂，根据制件开裂的时间和开裂的情况，分析判断其应力的大小和分布。对于 PC 制品，四氯化碳是最常用的溶剂。

6 注塑制品常见缺陷及对策

6.1 缺陷的判断方法

造成注塑件缺陷的原因很多，主要影响因素包括加工设备、成形工艺条件、原料品种、配方、模具结构等，情况一般比较复杂。只有正确分析出缺陷的原因，才能制定适宜的

处理方案。本节主要介绍三种注塑制品缺陷的判断方法。

(1) 原因-缺陷法

注塑制品的成形缺陷可以从"动、质、热、混合、降解"等五个方面进行分析。

1) 质的原因　质效应是指成形参数变化引起熔料填充模具的多少或异物存在多少的效应。在注塑成形中出现的粘模现象，如属于质的原因，应降低注塑、保压压力；减少注射量；缩短注射时间和保压时间等。这样可以减少熔料填充量，防止粘模。制品出现银丝，如属质的原因，应延长原料干燥时间；清除料斗上进气口过滤网堵塞物等。这样可以降低原料含水量、挥发分，以取得质的效果，消除银丝。

2) 热的原因　热效应是指成形参数变化引起熔料温度的升高或降低。制品出现缩孔，如属热的原因，应降低注嘴料筒温度、模具温度和注射速率；延长冷却时间。这样可以降低熔料流到模腔内的温度，有利于消除缩孔。在注塑成形中出现的熔接痕，如属热的原因，应提高注嘴、料筒温度，模具温度和注射速率；扩大模具浇口和流道的尺寸，选用流动性好的原料。这样可以提高熔料在模腔内的温度，消除熔接痕。

3) 动的原因　动效应是指成形参数变化引起熔料在模具内流动的快或慢的效应。注塑制品出现飞边，如属动的原因，应降低注射压力、喷嘴和料筒温度、模具温度和注射速率；延长冷却时间；提高锁模力；选用流动性低的原料。这样可以降低熔料在模腔内的流动性，减轻飞边或消除飞边缺陷。

4) 混合的原因　混合效应是指成形参数变化引起树脂间或树脂与助剂间混合的均匀程度的变化。制品出现着色不均时，如属混合的原因，应提高背压、螺杆转速和注嘴料筒温度，这样可以促进树脂间或树脂与助剂间的均匀混合，消除着色不均的缺陷。

5) 降解的原因　降解效应是指成形参数变化引起熔料的水解、热降解效应。制件出现银丝时，如属降解的原因，应选用不易降解的树脂或助剂；降低喷嘴及料筒温度和螺杆转速；缩短熔料在料筒内的停留时间。这样可以防止原料的降解，从而消除银丝。

(2) 效果-原因法

这种方法是根据调节的效果来判定调节的参数和调节量是否正确。如果调节后不能消除制品缺陷，原因可能是：①调节量不够；②参数或档次有误；③各个参数的调节不匹配或协调。如果调节后能消除制品缺陷，则可能是：①调节方向正确；②调节量适宜；③各个参数的调节匹配、协调。如果调节后加重了原有的制品缺陷，原因一般是调节方向不对。如果调节后消除了原有的制品缺陷，但出现另外的制品缺陷，可能是：①调节量过大；②调节参数个数或档数过多。如果调节后没有消除原有的制品缺陷，又出现了新的制品缺陷，可能是：①调节方向不对；②调节的参数或档数有误。

(3) 缺陷-原因法

这种方法的特点是：出现制品缺陷时，从制品存在的缺陷特点来判定原因，再采取相应的措施进行补救。如可以从这样的成形缺陷（结构对称的制品在注射成形过程中出现一侧缩孔，另一侧无缩孔），判定有缩孔的一侧浇口堵了。如果去掉堵塞物，即可恢复正常。

6.2 常见缺陷及解决方法

6.2.1 塑件填充不足（欠注）

(1) 现象

塑件填充不足是指料流末端出现部分不完整现象，或一模多腔中一部分填充不满。它一般发生在薄壁区域或远离浇口的区域。

(2) 主要原因

从理论上讲，任何增加塑料熔体流动阻力或者阻止足够材料输送到型腔的因素都会引起塑件的填充不足。这些因素包括以下三方面。

1) 物料　塑料熔体的流动性差。

2) 机械模具　注塑机的塑化量不够；模具排气不良；模具结构设计不合理。

3) 工艺条件　计量不足；成形温度（料筒温度、喷嘴温度、模具温度等）过低；注射压力过低，注射速度太慢。

(3) 解决措施

1) 改变塑件配方，调节塑料熔体的流动性。在塑件流动性变化不大的情况下，应改善模具浇口的结构。

2) 改用更大型的注塑机，保证注塑量和塑化能力；改进模具的结构，使之趋于合理化；改善模具的排气能力，促进熔料在模具中的流动。

3) 提高物料的成形温度、注射压力和速率。

6.2.2 飞边

(1) 现象

在凹处周围，沿分型线或模具密封面处出现较薄的溢料。

(2) 原因

塑料熔体的充模压力、保压压力过高，超过注塑机的锁模力，模具无法沿分型面密封，或者模具在高压下发生变形，从而使部分熔料流出模具的边沿而形成飞边。影响因素包括如下三方面。

1) 物料　物料流动性太好。

2) 机械模具　锁模力不够；模具结构设计上存在缺陷。

3) 工艺条件　成形温度（料温、模温、喷嘴温度等）过高；注射压力、保压压力过高。

(3) 解决措施

1) 适当调整塑件配方，加入填料等降低熔料的流动性。

2) 增大锁模力，或者适当修改塑件的设计方案，使成形投影面积适当减小。

3) 适当减小注射压力、速率等；降低成形温度。

6.2.3 局部烧焦

(1) 现象

制品的某部位变色（通常是变为深色，如出现棕色、黑色等条纹）。

(2) 原因

1) 物料　塑料的热稳定性不好，如PVC等热敏性塑料。

2) 机械模具　料筒或螺杆的结构有缺陷（如碰伤或缺口），熔料会在此处长时间滞留而分解；模具排气不良，使熔料受到瞬时高压（产生极高的温度）而烧焦。

3) 工艺条件　料筒温度太高，导致塑料过热分解；料筒中存在着残余树脂；注射速度太快，注射压力过高，使摩擦热升高；成形周期太长，熔体在高温下停留时间过长而分解。

(3) 解决措施

1) 调整塑件配方，适当加入效果更好的热稳定剂。

2) 对螺杆、料筒进行定期维修，消除熔料残存的死角；模具结构中应增设排气槽。

3) 适当降低成形温度；降低注射速率和注射压力；缩短注塑成形周期。并且，及时清理料筒。

6.2.4 表面凹陷

(1) 现象

凹陷是指制品表面某处明显下陷。通常发生在厚壁、肋、凸台及内嵌件上。图2.12-35为材料收缩引起的凹陷和

缩痕示意图。

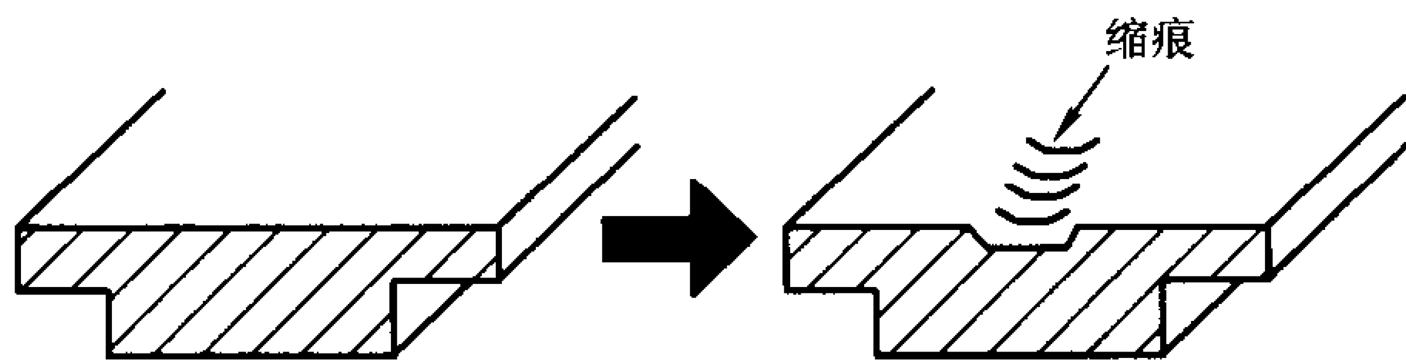


图 2.12-35 材料收缩引起的凹陷和缩痕示意图

(2) 原因

凹陷产生的原因是制品壁厚不一致。由于塑料材料在厚壁部分的局部收缩没有得到补偿而引起，当外部材料固化后，内部材料才开始冷却，它的收缩将塑料件表面向内拉而脱离模壁就产生了凹陷和缩痕。

1) 物料 塑料原料的收缩性太大。

2) 机械模具 模具设计不合理，局部几何特征不良等。

3) 工艺条件 供料不足；注射压力和保压压力过低；保压时间和冷却时间太短；熔体和模具温度太高。

(3) 解决措施

1) 使用收缩率较小的树脂原料；或调整配方，添加无机填料等。

2) 模具上避免设计过小的浇口；增加排气孔数量；增加制品壁厚，使制品各处壁厚尽量一致；适当减小加强筋尺寸，这样可使凹陷不致太明显。

3) 适当提高注射压力、保压压力；降低熔体和模具湿度；延长冷却时间。

6.2.5 开裂

(1) 现象

制品出现裂纹或裂口。

(2) 原因

塑件的残余应力太大是造成塑件开裂的主要原因。

1) 物料 塑料分子链的刚性较大，塑料制件本身较脆。

2) 机械模具 模具设计不合理，使制件的残余应力过大。

3) 工艺条件 成形（料温、模温）温度过低；注射速率和保压压力过大。

(3) 解决措施

1) 采用强度大的树脂品种；在配方中加入增塑剂等，使制件的韧性增加。

2) 改善模具浇口形式设计和浇口位置；增大脱模斜度；增大顶出面积。

3) 适当增加成形温度；降低注射和保压压力；降低顶出速率；延长冷却时间。

4) 对已经龟裂的制品进行热处理（退火）。

6.2.6 粘模及脱模不良

(1) 现象

塑件保留于模具中，难以脱出。

(2) 原因

1) 物料 在包装和运输过程中混入杂质；或原料的粒径过大，或分布不均。

2) 机械模具 模具刚性不足；脱模斜度不够；模具（制品）结构设计不合理等。

3) 工艺条件 成形温度过高；注射压力和保压压力过高；注射保压时间过长。

(3) 解决措施

1) 对原材料进行严格净化、筛选。

2) 增大脱模斜度；合理设计制品的浇注系统，如流道的长短、大小和位置分布，合理确定浇口的位置；合理设计顶出机构。

3) 适当降低成形温度；降低注射压力和保压压力，延长冷却时间。

6.2.7 气泡

(1) 现象

制品表面和内部出现许多不同尺寸和形状的气泡。

(2) 原因

1) 物料 物料的热稳定性不好，在高温下产生分解；物料中含有水分等低分子物质。

2) 机械模具 模具设计不合理，如浇口位置不正确或浇口截面太小，主流道和分流道长而窄等，都可能引起气泡的产生。

3) 工艺条件 成形温度过高；成形周期过长。

(3) 解决措施

1) 适当调整制品配方，加入热稳定剂；对物料进行彻底干燥，除去低分子物质。

2) 合理设计模具的结构（包括流道结构、浇口结构等）。

3) 适当降低成形温度；缩短成形周期。

6.2.8 表面白化

(1) 现象 在制品面对喷嘴一侧，即在顶杆位于模具顶出一侧的地方出现应力泛白的现象。

(2) 原因 外力作用是导致塑件表面白化的主要原因。

(3) 措施 降低注射压力、保压压力；缩短保压时间；适当提高脱模斜度，特别是在加强筋和凸台附近应防止倒退拔。脱模机构的顶出装置要设置在塑件壁厚处或适当增加塑件顶出部位的厚度。

编写：杨 其（四川大学）

第13章　压延成形

1　压延成形过程控制

1.1　工艺流程

以聚氯乙烯为例，其压延工艺流程包括以下几个部分：压延前的物料准备阶段，炼塑工段，压延工段和后处理工段。

准备阶段主要包括树脂的过筛、输送，添加剂的研磨，增塑剂的混合、输送，以及各原辅材料的准确称量，然后再用捏合或高速混合机进行干混料的配制。

炼塑工段是使已混合均匀的物料在各种炼塑设备中得到充分的混炼塑化，为向压延机供料做好准备。炼塑工段可采用不同形式的组合。可用密炼机或开炼机，也可以用几台开炼机，或用行星挤出机或布氏挤出机等与开炼机组合。

在压延工段中，已经炼塑了的物料在压延机中被进一步塑化，通过几道辊隙后，被延展成为薄膜或片材。

后处理工段包括引离、轧花、回火、冷却测厚、卷取、分切和拉伸等。

表2.13-1为聚氯乙烯压延制品各种工艺流程及设备配置。

表2.13-1　聚氯乙烯压延制品的各种工艺流程

	混合阶段	塑炼阶段	压延及后处理
PVC软制品	捏合机	三台开炼机	三辊压延机及辅助装置
	高速混合机	一台密炼机，三台开炼机	四辊压延机及辅助装置
	高速混合机	一台密炼机，一台挤出机，两台开炼机	四辊压延机及辅助装置
	高速混合机	两台高效塑化机，一台挤出机	四辊压延机及辅助装置
	高速混合机	一台密炼机，一台挤出机	四辊压延机及辅助装置
	高速混合机	一台密炼机，两台开炼机，一台挤出机	四辊压延机及辅助装置
PVC硬制品	捏合机	三台开炼机	三辊压延机及辅助装置
	高速混合机	一台密炼机，两台开炼机	三辊压延机及辅助装置
	高速混合机	一台密炼机，一台挤出机	四辊压延机及辅助装置

1.2　工艺性能

1）聚氯乙烯树脂是压延产品最主要的原料，由于压延产品有软有硬，从薄膜到片材，厚度变化很大，因此，适于压延成形的聚氯乙烯树脂种类很多，树脂的型号可以从2型、3型到7型。一般生产软质薄膜，可采用分子量较高的树脂，如2型和3型。而生产透明硬质片材时，几乎不采用增塑剂，故应选择分子量较小的6、7型树脂，以确保物料呈现出理想的熔融流动状态。压延加工的特点是物料在设备上停留的时间长，因此选用的树脂应该热稳定性优良。晶点是透明制品敏感的外观指标，它还是造成二次热成形拉伸破裂的隐患，因此在选用树脂时应对此高度重视。

2）增塑剂是软质压延制品的重要原料，它能改善聚氯乙烯树脂的塑化性能，大幅降低成形温度，对制品性能有着重要影响，它能提高伸长率、冲击强度和耐低温性能；降低抗拉强度、玻璃化温度和弹性模量等指标。增塑剂按其与聚氯乙烯相容性的好坏可分为主增塑剂、辅助增塑剂和增量剂。

3）在影响压延制品外观质量和内在质量的原材料因素中，物料的拉伸流动行为起着至关重要的作用。理想的熔体状态应是熔体延伸性好，并呈现拉伸硬化的行为。聚氯乙烯树脂在未经改性的情况下，其熔体是呈拉伸稀化的，熔体延伸性也不好，采用丙烯酸酯类加工助剂可以很有效地改善其拉伸流动行为。多数丙烯酸酯类加工助剂（ACR）是甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯（丙烯酸丁酯，丙烯酸乙酯）的无规共聚物。丙烯酸酯类加工助剂的牌号很多，大致分为三种：低分子量产品，其平均分子量低于50万；中等分子量产品，相对分子质量约为200万；高分子量产品，平均分子量达500万，甚至超过1 000万。对于压延制品，选用加工助剂时，分子量不宜过高，否则易出现因弹性效应所致的流痕等表面质量问题。

4）在选择热稳定剂时应考虑两种或两种以上稳定剂的协同作用。常用的稳定剂有铅盐类、硬脂酸钡的系统，钡镉锌与环氧酯系统，钙锌与环氧酯的无毒稳定系统，锡类非稀土类的无毒系统等。

1.3　工艺因素

影响压延制品质量的因素有：①准备阶段；②塑炼工段；③压延机的操作工艺；④后联机组的操作。其中压延机操作工艺的影响是比较突出的。

1.3.1　准备阶段的影响

准备阶段主要包括：树脂的过筛和计量；增塑剂的过滤、计量；固体助剂的研磨。

树脂过筛和增塑剂过滤的目的是为了除去机械杂质，而其他助剂如颜料、填料、铅盐类稳定剂等，有些粉剂颗粒较粗，因此需进行研磨后使用较好。尤其是颜料，研磨后可使其分散更好、更均匀。

1.3.2　塑炼工段的影响

1）混合过程　混合投料时应注意称量的准确，并按照投料顺序投料，还要控制好混合的温度。投料顺序一般是先投入树脂、增塑剂、稳定剂后再投入其他物料。在透明片材中如果增塑剂投入过早，它就会吸收一部分润滑剂，产品就会出现类似晶点的现象。混合时需控制混合温度和出料温

度。温度控制合适有利于树脂吸收增塑剂。但混合温度过高可能造成结块甚至分解。

2）密炼机密炼过程 密炼使物料在密闭辊炼时受到强烈的剪切，塑化成团状或块状的物质。

密炼机的操作主要是观察电流表和功率表的变化和控制上顶栓的压下次数和压下时间。在上顶栓压下时，电流表和功率表趋向稳定时说明物料塑化完全了。上顶栓压下的次数愈多，压下的时间越长，物料越容易塑化。

3）开炼机塑炼 开炼机在压延生产线上的作用是对聚氯乙烯的混合料进行塑炼并向压延机供给塑化均匀的物料。

控制工艺的方法是辊筒温度，调整辊筒间隙以及调整翻炼的次数，一般都希望提高辊温以强化塑炼效果。在生产硬制品时，摩擦热会使辊筒的温度升得过高，所以辊筒可采用油加热的方法，用油带走热量而使辊筒温度恒定。采用缩小辊隙增加剪切，以及增加翻炼次数的办法强化塑炼效果。

4）挤出喂料 压延线上常采用挤出机与其他塑炼设备组成的塑炼系统。在透明片材生产线上，物料经混合后进入行星挤出机、布氏挤出机均匀地连续输送塑化均匀的物料。也可采用行星挤出机直接向压延机供料或者是行星挤出机向单螺杆喂料机供料。

在薄膜生产线上配置的挤出机主要起过滤和喂料的作用。用于充气制品的薄膜是绝对不允许有杂质和穿孔的。物料在通过挤出机机头处的滤网时被除去了各种杂质。过滤的能力与效果是由滤网层数和滤网的目数所决定的。滤网使用一段时间后会堵塞或损坏，要及时更换。

1.3.3 压延机操作工艺的影响

压延机操作工艺包括辊温（T）、辊速（V）、辊隙存料（R）、速比（S）和辊距（h）。它们之间相互关联成为一个整体。需要指出的是，对于一定的配方，为使物料处于熔融的流动状态，并被加工成一定规格的制品，首先是通过辊筒提供物料以足够的热量，可以认为辊温是压延工艺中的主要因素。

1）辊温和辊速 物料在压延机所需的热能，并不只是单纯地从辊筒加热获取的，它还来自于物料与辊筒间的摩擦和物料本身的剪切摩擦，这就决定了在操作中温度控制和辊速之间的关系。以两种不同速度生产同一种规格的产品，它的辊温控制是不一样的。生产速度快时，辊温要比生产速度慢时低一些（这在硬制品的生产中尤为突出）。例如生产0.25 mm 的硬片，辊速控制在 30 m/min 和 10 m/min，那么30 m/min生产时的辊温应比 10 m/min 的辊温要低一些。如在30 m/min生产时用 10 m/min 的辊温，很可能因辊温过高而包辊或翻辊，制品会有明显的波纹状；如果在 10 m/min 时用30 m/min 的辊温，制品外观会出现气泡、透明度不好、毛糙等疵点，这是由于低速压延中摩擦热减少的缘故。

辊温的控制还体现在辊筒的温度调节控制上。一般倒 L型的压延机其辊温控制是Ⅱ号辊比Ⅰ号辊温度高，Ⅲ号辊比Ⅱ号辊、Ⅳ号辊温度高，而Ⅳ号辊速度比Ⅲ号辊快，从而解决了在压延加工中物料容易包于温度高、转速快的辊筒上的问题。

2）速比 在压延成形中速比是指相邻的两个辊筒的线速度之比。速比的作用是使物料依次贴辊，以增加剪切。物料除了被塑化得更好以外还受到一定的延伸和取向，并且除去了辊隙存料中的空气，使产品外观和物料指标都得到了提高。速比的调节控制不是固定不变的，它随着配方和不同的辊速发生改变。调节速比要避免速比过小或过大。速比过小，物料不吸辊，会导致空气夹入使产品形成气泡；而速比过大，会产生翻辊。速比也是造成流痕的原因之一。

调节速比时应根据生产实际情况，把辊筒转速降低，待调节合适后，再同步加快至正常的生产速度，这样操作比较稳妥可靠。

3）辊距及辊隙存料 辊距是指相邻两个辊筒的间隙。两个相邻辊隙间的物料称为存料（俗称余料）。调节辊距的目的是为了适应不同厚度和宽度产品的要求和改变余料量大小。除最后一道辊隙比产品的厚度略大外，其他辊隙都比产品的厚度要大得多，而且是按压延机辊筒排列的次序自下而上逐渐增大的。辊隙存料起着储备、补充和完善塑化的作用。辊隙存料的多少和旋转状况直接影响产品的质量。操作者一般都将存料调节为铅笔状，保持其良好的旋转状态。如存料太多，则旋转不佳，制品表面毛糙、有气泡或冷疤；存料太少会引起断边料现象，影响生产的正常进行。因此操作者对存料和它的旋转状况总是密切关注的。

4）剪切和拉伸 物料在压延中受到剪切和拉伸，因此高聚物分子会沿着薄膜、硬片的压延方向发生分子定向，制品在物理和力学性能上出现各向异性，这种情况被称为压延效应。例如制品在加热收缩时在纵向上表现为收缩而在横向上表现为膨胀。这种分子取向有时是人们所希望的。例如在胶胎带生产时，必须在生产中设法加强和利用压延效应。压延效应会随着速度、速比、辊隙间存料及物料表观黏度的增加而上升，随着辊筒温度、辊距等增加而下降。

拉伸与剥离辊、回火辊、轧花辊、冷却辊和卷取辊的速比也有一定的关系。

5）压延机的操作方法 压延机的辊筒多数采用冷硬铸铁辊筒，按规定每分钟约升温 1℃，并且在辊筒转动情况下进行升温。到达设定温度后，应继续运转 0.5 h，使辊筒温度均匀一致，此时便可以调整辊隙了。

按规定调整辊隙必须在投料后才能开始；但有经验的操作者往往先把辊隙收到较小的距离（约 1.5 mm）时才开始投料，这样可利于操作，缩短了开车的时间。

以 Z 型四辊机为例。其调整辊隙的操作步骤如下：投料后的物料先包在Ⅰ号辊上，收紧Ⅰ号辊和Ⅱ号辊的辊隙，用竹刀划动，观察包在Ⅰ号辊上的物料一端厚度是否均匀。在调整辊隙时，如果两端辊隙差别较大，应先把辊隙小的一端放松至与另一端基本一致后，才能同步收紧。Ⅰ号辊和Ⅱ号辊辊隙调好后，用竹片划下包在辊筒上的物料，使之包在Ⅲ号辊上，收紧Ⅱ号辊和Ⅲ号辊的辊隙，用竹片划动调整到两端厚度均匀一致；再收紧Ⅲ号辊和Ⅳ号辊的辊隙，用上述方法调整两端辊隙均匀一致。完成上述辊隙调整后便可以开始拉料生产了。当料拉出后，再自下而上地进一步调整各对辊筒的辊隙和辊隙存料，直至产品达到设计规定为止。

生产结束停车时，应在辊筒有料的情况下，逐步松开各对辊隙，然后清出存料。

1.3.4 后联机组操作对产品质量的影响

经过压延成形后，物料仍处于黏流态，必须要经过一系列的后处理手段定型下来，成为用户所需要的制品。

1）引离 引离是指通过压延机成形的 PVC 物料从压延机辊筒上连续均匀地引离出来。引离的条件是引离辊的线速度应比压延辊的速度要快（一般快 25% ~ 35% 或视产品而定）。引离速度过快会造成制品的内应力，使产品的收缩增加，严重的会引起二次加工和使用时的不良后果。而引离速度过慢会引起翻辊。

引离效果的好坏和对制品的影响还与引离辊筒的位置有很大的关系。一般的离开距离为 75 ~ 150 mm，比压延辊稍低，否则会引起包辊；距离远拉伸会过大。引离辊应该能加热，防止制品受冷收缩和增塑剂等挥发物质凝结在辊筒上而沾染了制品表面。压延生产中有析出物凝结在引离辊筒上的现象称为压析现象，这与所用原辅材料的种类、引离辊的温度均有直接的联系。先进的引离装置是分组多辊引离，各组能自由调速和调温，能根据不同的产品进行调节以适应生产需要。

2）轧花　引离出的制品通过轧花后使制品轧上花纹或者进行增光、消光和改善手感。

轧花工艺的控制主要应掌握橡胶辊的材质和软硬、轧花辊的压力、橡胶辊的冷却等。轧花是否清晰饱满与轧花的压力、轧花辊温度、橡胶辊硬度、制品的配方和引离时的温度等都有直接关系。要使轧花清晰，压力一定要足，制品愈厚，轧花就愈清晰。若制品能吸在花辊上，则花纹就越清晰。所以花辊的冷却水流量不能太大，花辊温度不宜太低且温度要均匀一致，使制品既容易吸附于花辊上，又不使花辊出现阴阳面。橡胶辊的硬度应控制在邵氏硬度 50～60，橡胶辊太硬，花纹就不清晰。在橡胶辊和花辊上有时会沾着一些析出物，其原因是配方中易析出的组分沾在辊筒上所致，要定期清洗花辊和更换橡胶辊。

3）回火及冷却　压延出来的膜与片，虽然通过引离和轧花，但温度还很高，必须要通过冷却后才能定型，否则会使表面发粘、花纹消失和无法卷取。对于硬制品来说先通过回火辊后再冷却定型，可以防止收缩和积聚更多的内应力。

冷却是膜与片通过一连串通冷却水的辊筒而实现的。影响冷却的因素有冷却水的温度和冷却水的流量。冷却不足会使薄膜发、黏发皱，卷取后收缩大；过度冷却又会使制品突然收缩（硬制品尤为明显）和因辊筒表面积水而在制品上留下水痕迹。冷却辊流道的结构直接影响冷却辊筒表面温度的均匀，辊筒表面温度不均一会造成制品各部位的收缩不一样。冷却辊速比太大，会产生抗伸现象，导致产品收缩增大。

4）卷取　软质制品主要采用表面卷取（又称摩擦卷取），它是依靠薄膜与转动的钢辊间的摩擦使卷芯不断地绕成卷。

硬质、半硬质制品主要采用中心卷取法，它是依靠电动机带动卷芯转动而产生的张力，使硬片等绕成卷的。

在卷取中主要解决随着卷取直径增大而张力增加而产生冷拉伸的问题，正确的方法是恒定张力，随着卷取直径增加，转速随之降低。

影响卷取因素有三点：①制品厚薄不均；②冷却不好；③冷拉伸太大。

5）分切　把压延机出来的产品分切成用户所需要的不同宽度。在分切中主要应控制好张力，避免出现紧松边等现象。

6）拉伸　在压延机后配套一台拉幅机，可以利用较窄规格的压延机生产宽幅的软质薄膜。当薄膜从压延机引离辊出来后，立即将薄膜两边夹在左右两侧的环形皮带上，然后在环形皮带的前进中将薄膜逐步向两边扩幅。一般扩幅率在1.85左右。

扩幅后的质量取决于压延机出来的薄膜厚度均匀性、拉幅机的稳定性以及加热烘箱温度的均匀性。

1.4　制品的厚度控制

压延制品的横向厚薄不均的现象，通常有两个方面的原因。一方面是辊筒各个部位的温度不一致。如辊筒两端容易散热且接近轴承，润滑油带走了部分热量。通常可以采取外部加热的办法来纠正两端温度过低的不正常现象。还有一种温度不均匀的现象则与辊筒的加热方式和辊筒结构有关。如果采用空腔式的辊筒或直接用管子通入蒸汽，由于蒸汽喷射时集中在几个点上，辊筒的温度很难均匀一致，从而导致产品厚薄不匀。目前先进的压延机普遍采用钻孔辊筒和过热水、油加热，使辊筒表面温度的误差缩小到 1℃以下。

另一方面，压延机在工作时，辊筒受到物料反作用力的作用，使辊筒有分离的趋势，这种使辊筒产生分离趋向的分离力将会造成辊筒的弹性弯曲形变，因而导致产品的横向断面呈中间厚、两边薄。这样的制品在卷取时，中间张力比两边大，摊开后放不平，用户无法使用。

为了克服辊筒弹性形变引起的产品厚度偏差，可采用中高度、轴交叉、预弯曲和异径辊的办法。

1）中高度法　所谓中高度是将辊筒工作表面加工成为中部直径稍大，两端直径较小的腰鼓形，中高度就是辊筒工作表面最大直径和最小直径的差值。

中高度值一般在 0.02～0.1 mm 范围，最大不大于 0.2 mm。仅用中高度法进行补偿，补偿量是恒定不变的。而在生产实践中，随着配方不同、工艺不同，分离力是变化的，所以固定的中高度补偿方法局限性较大。但中高度法结构简单，易于实现。应用中高度与其他补偿方法配合使用时，可以实现补偿量的调节，效果较好。中高度与其他补偿方法综合使用时，一般中高度的取值范围是 0.02～0.06 mm。

2）轴交叉法　轴交叉法是指将两相邻的辊筒之一绕两辊筒中点的连线，旋转一个微小的角度，使两辊筒的轴线成空间交叉状态而形成间隙中间小，两端大。如图 2.13-1 所示。

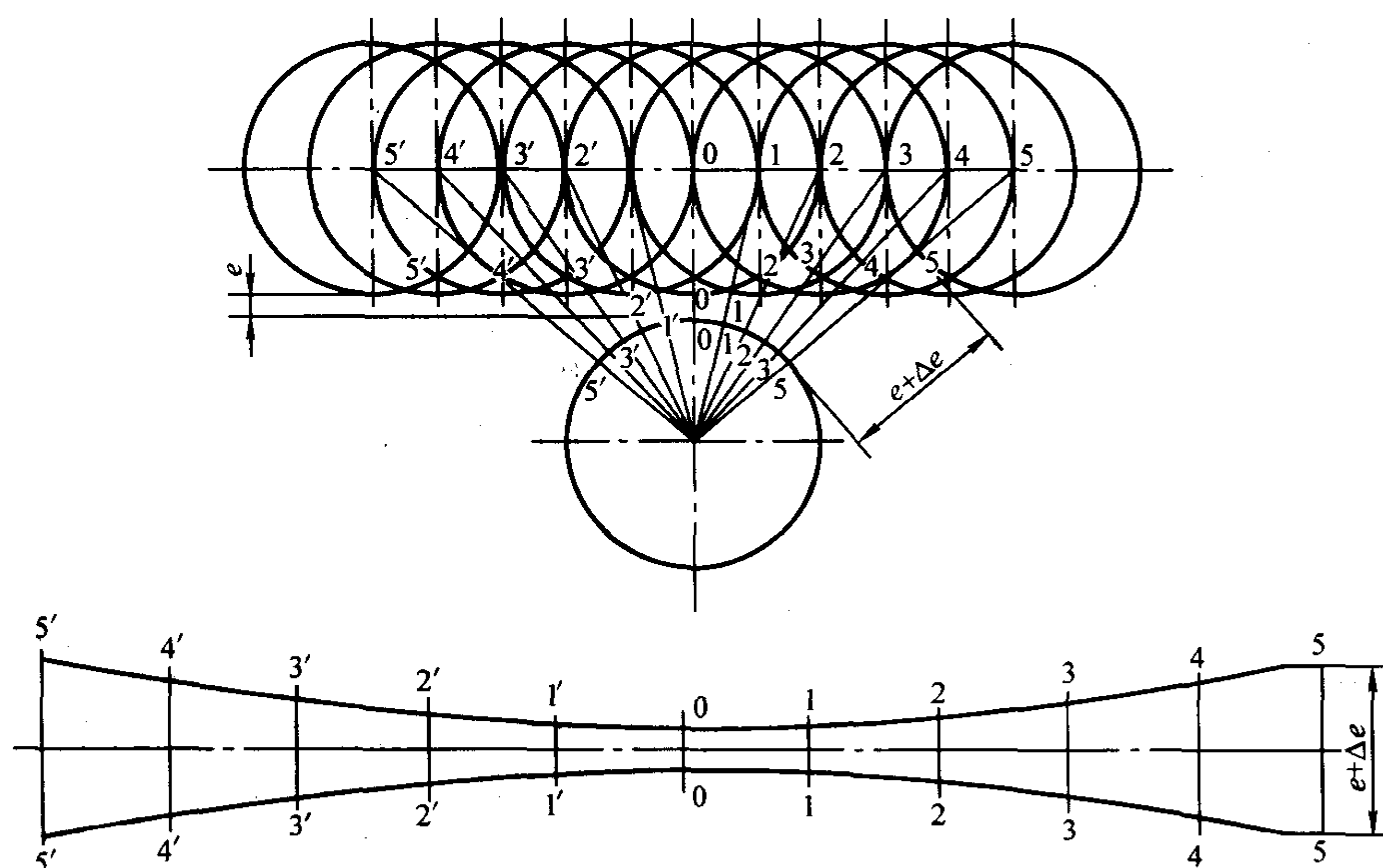


图 2.13-1　轴交叉后的辊筒间隙

轴交叉后形成的辊筒间隙是双曲线，该曲线与挠度补偿所需的辊筒间隙仍有一定误差。一般轴交叉法调节辊筒旋转的微小角度 $\varphi < 2°$。如轴交叉越大，制品厚度出现三高两低的现象也越严重。图 2.13-2 所示为制品横截面“三高两低”的现象。

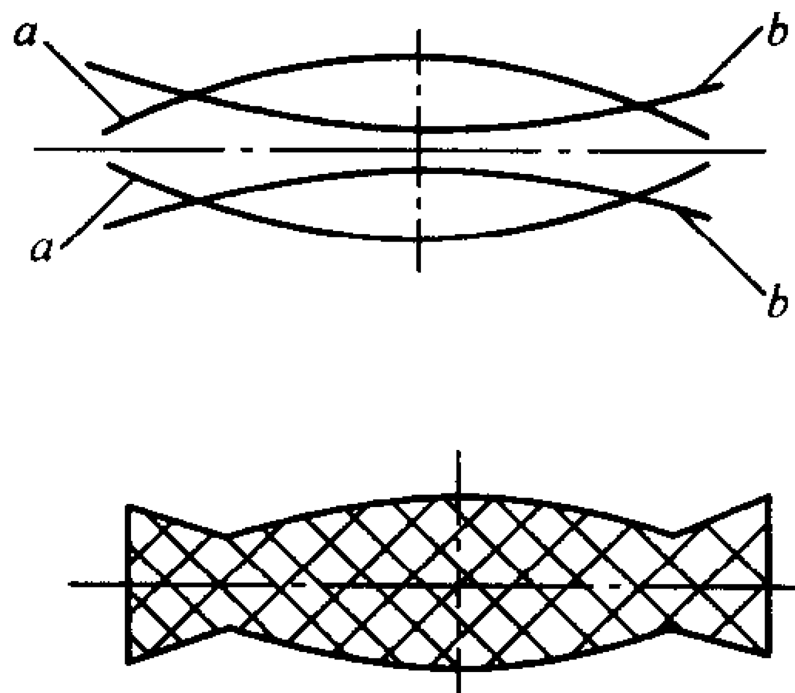


图 2.13-2 制品断面“三高两低”现象的示意图

因此，轴交叉法只能作为校正薄膜厚度的一种辅助方法，不能作为一种最有效的方法。

3）预弯曲法 这种方法是在辊筒轴承两侧用液压的方法对辊筒施加一反弯曲力矩，借以抵消辊筒在压延时的弯曲变形，从而对制品厚度偏差进行补偿。

预弯曲法所产生的补偿效果，比中高度和轴交叉法都好，原因是其补偿曲线与辊筒弯曲时的挠度曲线极其近似。在实践中，完全依靠预弯曲法进行补偿存在一定的问题，主要是预加载荷较大，轴承与辊筒在较大的载荷下应力集中，磨损严重。因此，预弯曲法所能补偿的挠度不容易大于 0.075 mm。

4）异径辊法 所谓异径辊就是压延机中至少有一个辊筒直径与其他辊筒不同。采用异径辊可使分离力减小，从而减小辊筒的挠曲变形。

异径辊能减小分离力的原因是由于其中一个辊筒的直径减小，进料的角度就会增大，使有料区的横截面积减小，在其他加工条件基本相近的情况下，两组不同辊径的压延辊筒分离力的比值为：

$$F_1/F_2 = 2D_1(D_1 + D_2)$$

式中，F_1 为直径 D_1 的两个等径辊筒之间的分离力；F_2 为直径 D_1 和 D_2 的异径辊筒之间的分离力；D_1 为等径辊筒直径；D_2 为异径辊筒直径。

2 典型的 PVC 压延制品

2.1 PVC 压延薄膜

2.1.1 软质 PVC 压延薄膜

（1）软质 PVC 薄膜的配方举例

1）农用软质压延薄膜

【配方组成】（单位：份）

		配方一	配方二
	PVC 树脂（K 值 67～72）	100.0	100.0
稳定剂：	钡/镉液体	1.3～1.6	
	硬脂酸钡		1.5
	硬脂酸镉		0.8
共稳定剂：	环氧大豆油	5.0	5.0
	有机亚磷酸酯	0.4～0.5	0.5
增塑剂：	DOP	55.0	33.0
	三芳基磷酸酯	10.0	
	石油磺酸苯酯		10.0
	氯化石蜡（52%Cl）		10.0
	紫外线吸收剂（如 UV-P 三嗪）	0.2～0.3	0.3
润滑剂：	硬脂酸	0.2～0.4	

【配方说明】

① 用压延法生产的农用薄膜与挤出（吹制）法的物性略有差异，见表 2.13-2 所示。

表 2.13-2 农用薄膜的物性

生产方法	压延法	挤出法
厚度/mm	0.100±0.02	0.06+0.02
		-0.01
抗拉强度/MPa≥	16.0	18
断裂伸长率/%	210	200
低温伸长率/%	22	
＞-5℃		5
-15～5℃		10
＜-15℃		15
直角撕裂强度/kN·m⁻¹	40	50
加热损失/%	4.0	6.0
水抽出物/%	1.0	1.0

② 在设计配方时，选用的增塑剂应不危害农作物生长。压延法伸长率比挤出法的产品稍高，原因是增塑剂用量要多一些。增塑剂一般以综合性能比较好的邻苯二甲酸二辛酯（DOP）为主增塑剂，三苯基磷酸酯（如 TCP，TTP 和 TXP）的挥发性较低，抗抽出性和耐候性较好，但耐寒性较差。氯化石蜡不易被水抽走，但相容性差，可作为增量剂使用。

2）工业用压延薄膜

【配方组成】（单位：份）

	包装膜	盐膜
PVC 树脂（SG2）	100.0	25.0
PVC 树脂（$\overline{P}$2 500）		75.0
硬脂酸钡	1.25	0.9
硬脂酸铅	1.25	
碱式硫酸铅		1.1
碱式亚磷酸铅		1.0
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	26.0	45.0
邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	13.0	
石油磺酸苯酯（M-50）	10.0	2.0
己二酸二辛酯（DOA）		6.0
六磷胺		3.0
聚 α-甲基苯乙烯树脂		6.0
硬脂酸	0.2	
抗氧剂-264		0.3
碳酸钙		7.0～10.0

【配方说明】

① 更新换代的盐膜要求高强度、耐候性、耐寒性和耐海水性。因此选用超高分子量的 PVC 树脂为主以提高强度，再加入普通树脂（PVCSG-2）以利于压延加工。另外，以 DOP 为主的增塑剂，辅以 DOA 以满足耐寒性要求。

② 六甲基磷酰三胺（六磷胺）是 PVC 的光稳定剂，它与 DOP 等增塑剂以任意比例互溶，添加 2～5 份可提高耐候性和耐寒性，还能降低加工温度约 10℃。所用抗氧剂-264 系 2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚，是一种非污染性、无毒、能抑制空气氧化和热降解等的抗氧剂。

③ 聚 α-甲基苯乙烯是一种辅助增塑剂，具有优良的光

热稳定性、耐化学性和电性能。在压延配方中可改善制品外观（表面光亮）。

(2) 压延成形的工艺

生产软质 PVC 薄膜通常采用下面的工艺路线：

树脂、增塑剂、其他添加剂 → 高速混合 → 密炼 → 双辊塑炼 → 挤出喂料 → 压延 → 轧花 → 冷却 → 检验 → 卷取

1) 高速混合　按配方计量，在高速混合机低速运转下，依次加入树脂、增塑剂及其他添加剂，然后在高速下运转，温度升至 100℃左右卸料，物料呈疏松状。

2) 密炼　将上述混合料投入密炼机中，于 0.4 ~ 0.5 MPa 压力下，密炼 3 ~ 5 min，温度 155 ~ 165℃时卸料，物料呈团状。

3) 双辊塑炼　将密炼料在双辊机（155 ~ 165℃，辊距 2 ~ 3 cm）上塑炼，并进行翻炼，排除气泡并压实和均化。

4) 挤出喂料　单螺杆喂料机的温度设定为 150℃/160℃/165 ~ 175℃（口模），螺杆温度较料筒稍低，多孔板前的滤网是由 8 目/16 目/32 目/90 目（或 120 目）丝网组成的，用以除去熔体中的杂质。

5) 压延　倒 L 型四辊压延机的温度设定为：偏辊 160℃，上辊 160 ~ 165℃，中辊 160 ~ 165℃，下辊 165 ~ 170℃，此外，还应控制辊筒的速比、辊间余料等。

6) 冷却　冷却辊应有速度梯度与逐级冷却，以免产生内应力。

2.1.2 硬质 PVC 压延薄膜

(1) 硬质 PVC 压延薄膜配方举例

1) 透明的压延薄膜

【配方组成】(单位：份)

组分	用量
PVC 树脂（*K* 值 60）	100.0
双（硫代甘醇酸异辛酯）二正辛基锡	1.0 ~ 1.5
加工助剂	0.8 ~ 1.2
单油酸甘油酯	0.2 ~ 0.4
褐煤酸乙二醇酯（或甘油酯）或部分皂化的褐煤酸 1，3-丁二醇酯	0.3 ~ 0.6
N，*N*-亚乙基双硬脂酰胺	0.1 ~ 0.3

【配方说明】

① 用有机锡稳定的 PVC 料，具有颇大的粘模趋向。为了抵消这种黏附趋向而采用具有高分离效果的褐煤酸酯作润滑剂。在高温生产压延薄膜时，这种褐煤酸酯特别有效，因为其他高效外润滑剂如氧化聚乙烯蜡有积垢现象而不能使用。

② 单油酸甘油酯为内润滑剂。*N*，*N*-亚乙基双硬脂酰胺以内润滑为主，兼有外润滑的作用。褐煤酸是长链脂肪酸（C_{24}以上），以外润滑为主。它被乙二醇酯化后的产物（E 蜡），外润滑性略微减少而内润滑性稍微增加。但其外润滑性仍优于褐煤酸 1，3-丁二醇酯的部分钙皂化物（OP 蜡）。

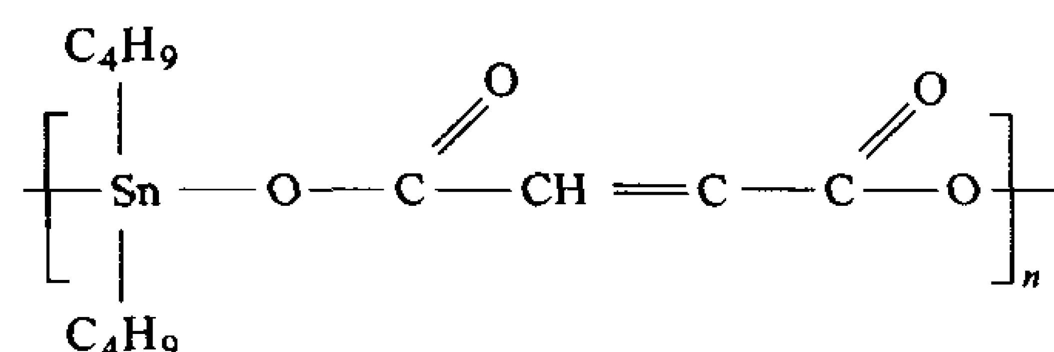
2) 耐光的压延薄膜

【配方组成】(单位：份)

组分	用量
PVC 树脂（M 或 S，*K* 值 60）	100.0
稳定剂：马来酸二丁基锡	1.5 ~ 2.0
紫外光吸收剂（如 Tinuvin320. Ciba-Geigy）	0.2 ~ 0.3
内润滑剂：脂肪醇类	1.0 ~ 1.2
内外润滑剂：脂肪酸酯类	0.2 ~ 0.4

【配方说明】

① 马来酸二丁基锡是一种低聚物：



它具有优良的耐热性、耐候性和透明性，长期耐热性特别好，可以防止在高温加工时制品变黄。另外，与钡皂或镉皂有协同效应，但缺润滑性，应添加适量的润滑剂，一般加入褐煤酯蜡，或者加入少量 Loxiol G74 作为外润滑剂。

② Tinuvin320 的化学名为 2-（2′-羟基-3′，5′-二叔丁基苯基）苯并三唑，又称 UV-320，它能吸收波长为 270 ~ 380 nm 的紫外线，并转换成热而起作用，特别适用于含锡类和铅类热稳定剂的硬 PVC。

(2) 半硬及硬 PVC 薄膜的压延工艺

对于半硬 PVC 薄膜，以装饰膜为例说明其工艺流程和操作要点。

PVC 树脂、添加剂 →(计量) 高速混合 → 冷混合 → 行星螺杆挤出 → 双辊塑炼 → 压延 → 牵引 →(轧花) 缓慢冷却 → 磁力控制 → 卷取 → 分切 → 包装。

高速混合机和冷却混合机的出料温度分别为 120℃和 40 ~ 60℃。

行星螺杆挤出机的料筒温度为 175 ~ 180℃，主螺杆温度为 170 ~ 175℃。

双辊机的温度略低于 180℃。

倒 L 型四辊压延机（ϕ650 mm × 2 500 mm）及其后处理设备的工艺参数如表 2.13-3 所示。

表 2.13-3　压延及后处理条件

压延及后处理设备	压延机				牵引辊			牵引	缓冷、冷却辊				夹持	
	1	2	3	4	1 ~ 2	3 ~ 5	6 ~ 9	1 ~ 4	1 ~ 2	3 ~ 5	6 ~ 8	9 ~ 11	1	2
温度/℃	170	170	174	172	140	130	120	60	—	—	—	—	—	—
速度/m·min⁻¹	10.2	12.5	12.9	19.0	28.2	28.1	28.3	30.6	30.6	30.8	31.1	30.5	29.9	28.4

调节 3#/4# 辊速比为1:(1.19 ~ 1.2)，(1 ~ 2) 组牵引 4# 速比为1:(1.48 ~ 1.68)。制得的装饰膜的性能见表 2.13-4。

对于硬 PVC 薄膜，早就有报道，如鲁维塞姆法（“Luvithem” Process）可将 *K* 值为 75 ~ 78 的乳液法 PVC 树脂制成极薄的薄膜（达 0.02 μm）。先将物料在倒 L 型五辊压延机上进行低温（150 ~ 160℃）压延，尔后在 260 ~ 275℃的高温辊筒上进行瞬时热处理和拉伸取向而成。又如以 *K* 值为 60 的悬浮法树脂为原料，从压延机出来的薄膜首先在多辊引离装置上进行拉伸，再于拉伸取向装置上进行拉伸，可制得厚度为 0.04 mm 的薄膜。

表 2.13-4　装饰膜的物性

项　目	指标	国外样品	半硬膜	硬膜
拉伸强度/MPa	≥25	39.6/23.0	31.7/27.2	45.5/46.4
伸长率/%	≤180	180/135	165/120	10.5/80.5
直角撕裂强度/N·mm⁻¹	≥60	—	82.2/73.1	97.9/98.1
加热伸缩率/%	≤ -7/+3	-5.7/+1.5	-4.2/+2	-0.015/+0.015
维卡软化温度/℃	≥65		71	84

2.2 压延人造革

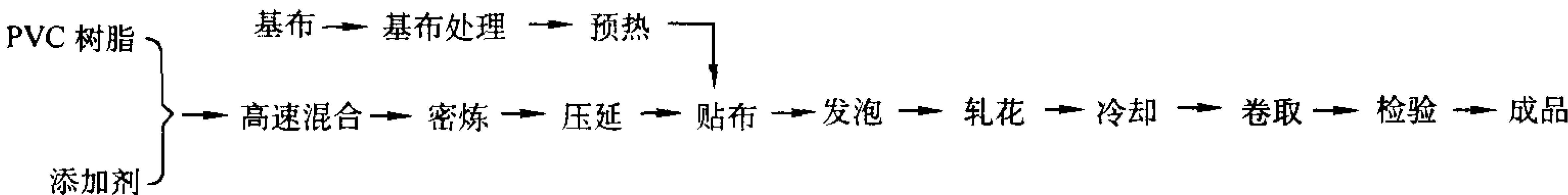
PVC 压延人造革以选用中等偏高分子量的树脂为宜，其原因是增塑剂的用量一般较大，可达 70 份，过低的分子量会造成性能降低。如可以选用 SG-2、SG-3、SG-4 型树脂。选用增塑剂时应考虑增塑效果和挥发性，采用综合性能很好的邻苯二甲酸二辛酯（DOP），同时，为了提高溶剂化能力，也适量采用邻苯二甲酸二丁酯（DBP）。常用的几种 PVC 压延人造革的配方如表 2.13-5 所示。

表 2.13-5 PVC 压延人造革配方实例

原辅材料 \ 份数 \ 品种 / 等级	细布革			轻泡革			重泡革		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PVC 树脂	100	90	80	100	90	80	100	90	30
DOP	55	40	35	50	45	35	55	45	40
DBP	10	10	15	15	15	10	15	15	15
M-50		10	10			15		10	10
DOS	10	10		10				10	
7310		5	10		10	10		10	10
氯化石蜡			5		5	5			5
BaSt	1	1	1	1	1	1	1.2	1.2	1.2
PbSt	1	1	1	1	1	1	1.2	1.2	1.2
液体 Ba-Pb	若使用，用量与固体钡、铅稳定剂相同								
HSt							0.05	0.05	0.05
$CaCO_3$		10	20		10	20		10	20
AC 发泡剂	2	2	2	2	2	2	2.2	2.2	2.2

注：每种人造革中，等级为 1 的配方性能最佳，等级为 2、3 的配方性能依次较差。

用压延法可以生产普通革、发泡革和发泡贴膜革。与压延薄膜和片材比较，此压延法是将 PVC 压延薄膜擦到或贴合到引入的基布上，再经后加工，如轧花、涂饰或发泡后制成一种有衬布的 PVC 压延制品。下面以发泡人造革生产为例说明其所用设备和工艺要点。生产所用设备是由基布底涂设备、高速混合机、双辊机、密炼机、压延机、贴合装置、烘箱、轧花机、冷却及卷取装置等组成的。其工艺流程如下：



在工艺控制上，压延薄膜的制备虽与软 PVC 薄膜类似，但在生产发泡压延薄膜时，温度控制应注意：密炼时不应超过 145℃；双辊塑炼温度为 140～145℃；压延薄膜的温度一般为 145～150℃。严格控制温度是避免发泡剂过早分解。在后加工方面，烘箱温度一般控制在 180～210℃之间，辊速一般为 6～10 m/min，发泡时间约为 1.5 min 左右。

2.3 压延片材

(1) 压延片材配方

1) 普通压延片材

【配方说明】(单位：份)

PVC 树脂 [K 值 60]	100.0
硫醇二丁基锡或羧酯二丁基锡	2.5～3.0
加工助剂	1.0～1.5
冲击改性剂	7.0～10.0
羧酸酯	0.6 ～1.0
褐煤酸乙二醇酯或甘油酯	0.3 ～0.5
聚乙烯蜡（相对分子质量 9000）	0.05～0.1

【配方说明】

① 对于普通级 PVC 硬片，要求具有高透明度，一定的抗拉强度、冲击强度、硬度、热变形温度等。可用通用型悬浮法树脂，一般选用平均聚合度（$\overline{P}$）为 800 的树脂，相当于 SG7 或 K 值 60～62。分子量较低，流动性好，但力学强度低，可加入改性剂来提高。

② 在冲击改性剂中以 MBS 为好，它的透光性强，透光率为 90%，比 ABS 更耐紫外线，热变形温度为 75℃，洛氏硬度为 87，可使 PVC 冲击强度提高 30 倍以上。国产的加工助剂有：ACR-201，ACR-301 及 ACR-401 等。

③ 羧酸酯是脂肪酸与脂肪醇的酯化产物，用作润滑剂的品种颇多，这里所用的羧酸酯系作内润滑剂，常用的有单硬脂酸甘油酯、Loxiol 15（脂肪酸甘油酯）等。

2) 不透明通用压延片材

【配方组成】(单位：份)

PVC 树脂（K 值 60）	100.0
有机锡稳定剂	2.0
MBS（Paraloid BTA Ⅲ N2 或 702）	6.0～12.0
丙烯酸加工助剂（Paraloid K-120，K-125）	1.6
润滑型丙烯酸加工助剂（Paraloid K-175）	0.5～1.0
Aldo MS	0.5～0.8
OP 蜡	0.2～0.4

E蜡	0.05~0.2
调色剂	0.06

【配方说明】

① Aldo MS 为单硬脂酸甘油酯（GMS），系内润滑剂。

② OP蜡是褐煤酸与1，3-丁二醇的酯的部分钙皂化物，E蜡是褐煤酸与乙二醇的酯化物，两者均兼具内、外润滑的功能，但E蜡的外润滑作用优于OP蜡。两者并用具有协同效应。

3）无毒透明的压延片材

【配方组成】（单位：份）

PVC树脂（$\overline{P}$800）	100.0	Loxiol G16	0.8
有机锡稳定剂（二辛基锡）	2.0	Loxiol G74	0.7
MBS冲击改性剂	5.0~10.0	丙烯酸加工助剂	2.0
环氧大豆油	1.0	群青	适量

【配方说明】

① 用于食品和药品的片材，所选用的树脂应符合卫生要求，树脂中的残留氯乙烯不超过5 mg/kg或更低。

② 稳定剂及其他添加剂都应符合卫生要求。符合卫生要求的有机锡有：马来酸二辛基锡，双（硫代甘醇酸异辛酯）二正辛基锡，双（马来酸单辛酯）二正辛基锡，双（马来酸单丁酯）二正辛基锡等。硫醇锡的热稳定性好、透明度也好，但气味重、光稳定性差。羧酸锡的热稳定性略逊于硫醇锡，但气味轻、透明性和光稳定性优良。一般将两者并用，取长补短。

③ 润滑剂的筛选在压延工艺中是非常重要的。内润滑剂能促进熔化，降低黏度，保持辊间余料稳定。外润滑剂能推迟熔化，容易剥离，因而要使物料的内、外润滑平衡，即具有适当的受控制熔化速率，也要使熔体从辊筒上剥离容易。Loxiol G16 是 Henkel 公司的产品，系内润滑剂。Loxiol G74是高分子复合酯，系外润滑剂。通过实验表明，硬脂酸皂、聚乙烯蜡、褐煤蜡、G74、硬脂酸皂/石蜡等均有良好的剥离性，但单独用石蜡则有粘辊现象，因为在高温下石蜡不能形成弱边界层。而熔点74℃的石蜡则不会粘辊，因其中含有聚乙烯蜡。

（2）压延片材成形工艺

用压延法生产的片材有硬片、半硬片和软片。这些材料多用作包装材料和装饰材料，有的通过热成形加工成制品，或者用层压法制成板材。

片材的生产与压延薄膜生产类似，同样有多种技术路线。据报道，1982年以后从国外引进的PVC透明片材压延生产线有14条，其规模都在5 000 t/a左右，但对生产技术披露不多。以下以国产设备生产透明硬片为例说明片材生产流程及其控制梗概。该片材生产设备是由高速加热/冷却混合机组、挤出机（SJ-120×25 A型）、五辊压延机（YS-L30SM型）、辊筒（ϕ300 mm×800 mm）和塑料冷却卷取机（SY-F4280型）等所组成的。生产工艺流程如下：

PVC树脂、添加剂 }→高速混合→冷却混合→挤出喂料→压延→冷却→切边→卷取→成品。

片材生产工艺按干混料的制备、塑炼与喂料、压延与冷却等三部分说明其控制要点。

1）干混料的制备　高速混合机在低速运转下分别加入PVC树脂、稳定剂和润滑剂（先固体，后液体）；当温度升至50℃时，加入丙烯酸加工助剂；混合1.5 min后即从低速转入高速混合；当温度升至110~115℃时，又从高速转入低速混合，然后将物料卸入冷却混合机中，并进行冷却混合，待料温下降到50℃以下时将料卸入料斗中。

2）塑炼与喂料　喂料挤出机的温度控制如下：

料筒温度/℃　100/120/140/150/160/170/180

口模温度/℃　180

螺杆温度/℃　110

挤出速率应与压延速率匹配，具体的速率应视制品的厚度与宽度的规格而定。

3）压延与冷却　压延机主机辊筒表面温度设定如下：

喂料辊	旁辊	下辊	中辊	上辊
(190±2)℃	(190±2)℃	(190±2)℃	(185±2)℃	(185±2)℃

辅机剥离辊的表面温度在投料前加热到80℃，生产正常后可停止加热，其温度为130~140℃。

辅机冷却辊的表面温度在投料前设定如下：

冷辊1	冷辊2	冷辊3	冷辊4	冷辊5
70℃	50℃	30℃	不加热	不加热

冷辊1和冷辊2在生产正常后停止加热。整个冷却系统的温度必须由高到低，必要时可通冷却水调节辊筒温度，冷却辊5之前不允许有急冷现象，以防止产品突然受冷收缩，产生应力和纵向缩筋。

此外，五辊压延主机与辅机的速比应适当。一般控制剥离辊速度为主机速度的20%~25%，冷却辊速度为主机速度的25%~30%。

还应注意控制挤出喂料温度和辊间余料。一般要求挤出喂料温度为（195±2）℃。喂料辊与旁辊间余料不宜过多，以免表面冷却；旁辊与下辊间余料应略带翻滚，保持余料在15~20 mm左右，下辊与中辊中余料也应有明显翻滚，保持余料直径10~15 mm左右；上辊与中辊间余料也应有明显翻滚，保持余料直径在10 mm左右。余料过多会使产品有气泡，过少会影响幅面和透明度。

用压延法制得的透明片材的主要性能为：密度1.30 g/cm³，透光率88.1%，抗拉强度（纵/横）56.8 MPa/50.6 MPa，断裂伸长率（纵/横）99.1%/36.9%，水蒸气渗透量0.85 g/m²·24 h)，氯乙烯含量0.35 mg/kg。

2.4　其他压延制品

1）夹层塑料装饰板　聚氯乙烯夹层塑料装饰板主要代替胶合板，用于木器家具、车船装饰和室内装饰，具有耐腐蚀、耐水、无需油漆等特点。

产品具有夹心层结构，采用如下组合：表层+内层+表层+木纹膜。表层厚0.5 mm，是由PVC树脂、适量填充剂和助剂组成的片材，性能要求较多。内层厚2.5 mm，是由PVC树脂、再生料、填充剂和助剂组成的片料，性能要求不高。其内层和表层的生产原则上与一般PVC片材的压延成形没有什么不同。只是最后将内层和表层组合后放入压机层压，裁剪后即得成品。其工艺流程见图2.13-3。

在过程中，内层要求不高，回收料经粉碎后，可省去高速混合，直接进行密炼。密炼温度为180~190℃，时间8~10 min。由于内层的填充量较大，通过三辊压片较难。一般经二辊塑化后直接拉片。

2）PVC塑料墙纸　PVC墙纸的配方如表2.13-6所示。

压延工艺与聚氯乙烯压延人造革的生产工艺是相近的，压延的薄膜立即与衬里进行热压复合形成底层，衬里可为纸、布等，厚度为0.05~0.15 mm，所得到的底层再经预热后加热至稠状，通过轧花辊轧花。若需发泡，则再经加热膨胀发泡。

需要注意的是在压延阶段和复合阶段，需严格控制温度，以防温度过低而造成发泡剂过早分解。

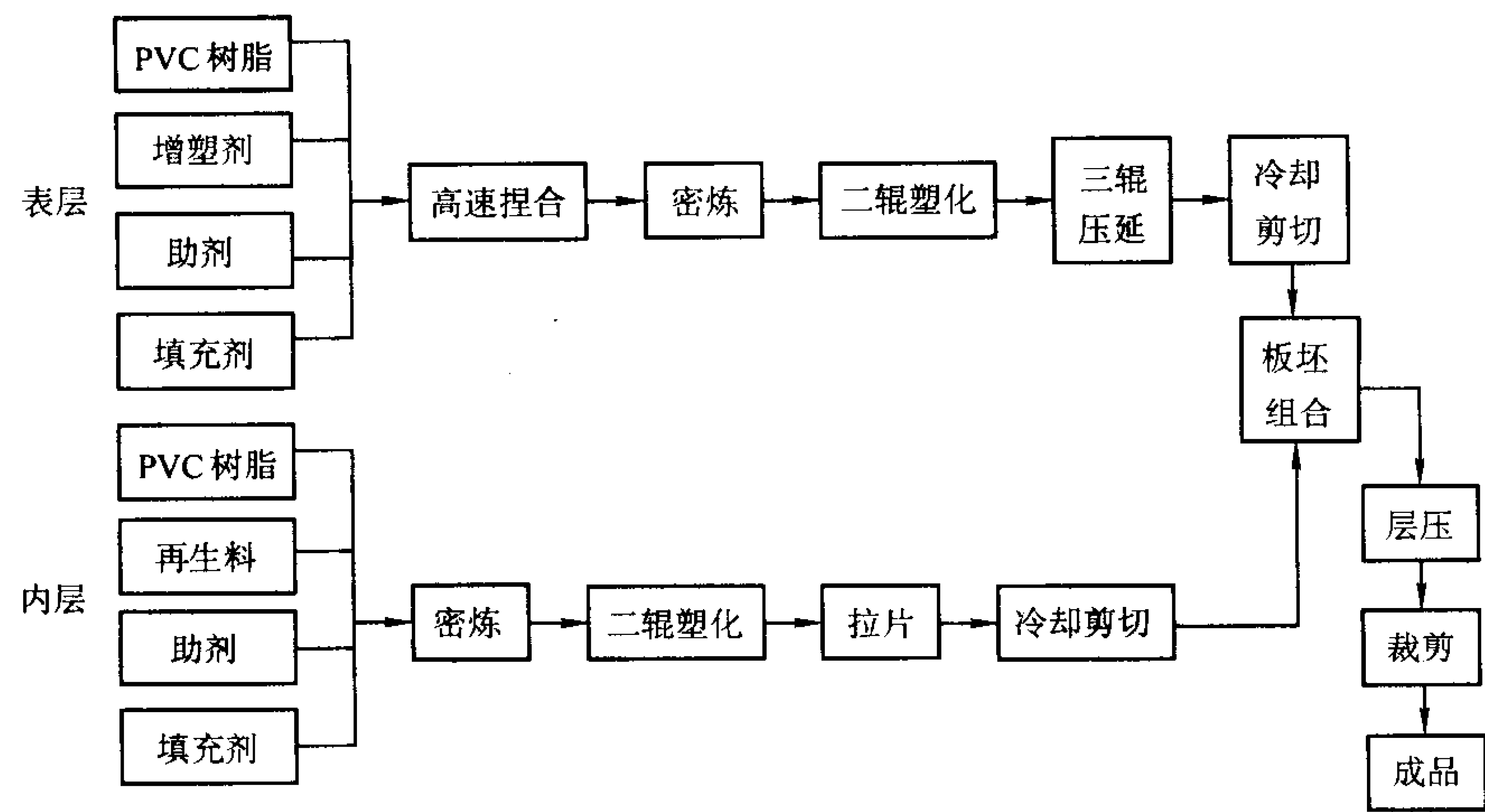


图 2.13-3 PVC夹层塑料装饰板的工艺流程

表 2.13-6 压延法墙纸配方

原辅材料	配方范围/份	一般用/份	防火用/份
PVC树脂	100	100	100
增塑剂	40～100	50～80	50～80
稳定剂	2～5	2～3	2～3
润滑剂	0～1		
填充剂	0～200	30～80	50～100
着色剂	0～30	10～15	10～15
发泡剂	2～10	4～5	4～5
阻燃剂	0～15		5～10

编写：张季冰（四川大学）

第 14 章　吹 塑 成 形

1　概述

1.1　吹塑方法

用于中空吹塑成形的方法见图 2.14-1 所示。

1）挤出吹塑及注塑吹塑　挤出吹塑是用挤出法制得型坯，注塑吹塑则用注塑法制得型坯，吹胀过程则基本相同，两种方法的优缺点见表 2.14-1。

2）拉伸吹塑　挤出或注塑的（预热后的）型坯，经内部（拉伸芯棒）或外部（拉伸夹具）的机械力，进行纵向拉伸，然后在吹胀过程中，径向膨胀得到横向拉伸，形成双轴拉伸的中空制品。拉伸吹塑又分挤出-拉伸-吹塑（挤拉吹法）和注塑-拉伸-吹塑（注拉吹法）。

3）热坯法与冷坯法　热坯法型坯的制造（拉伸）吹胀在同一设备上连续完成，又称一步法。冷坯法型坯的制造在时间、位置和设备均与型坯加热、拉伸、吹胀均分离开。型坯是一种待处理的半成品，又称两步法。

根据材料、加工特点及设备情况，热坯法和冷坯法应用范围也不一致，见表 2.14-2。

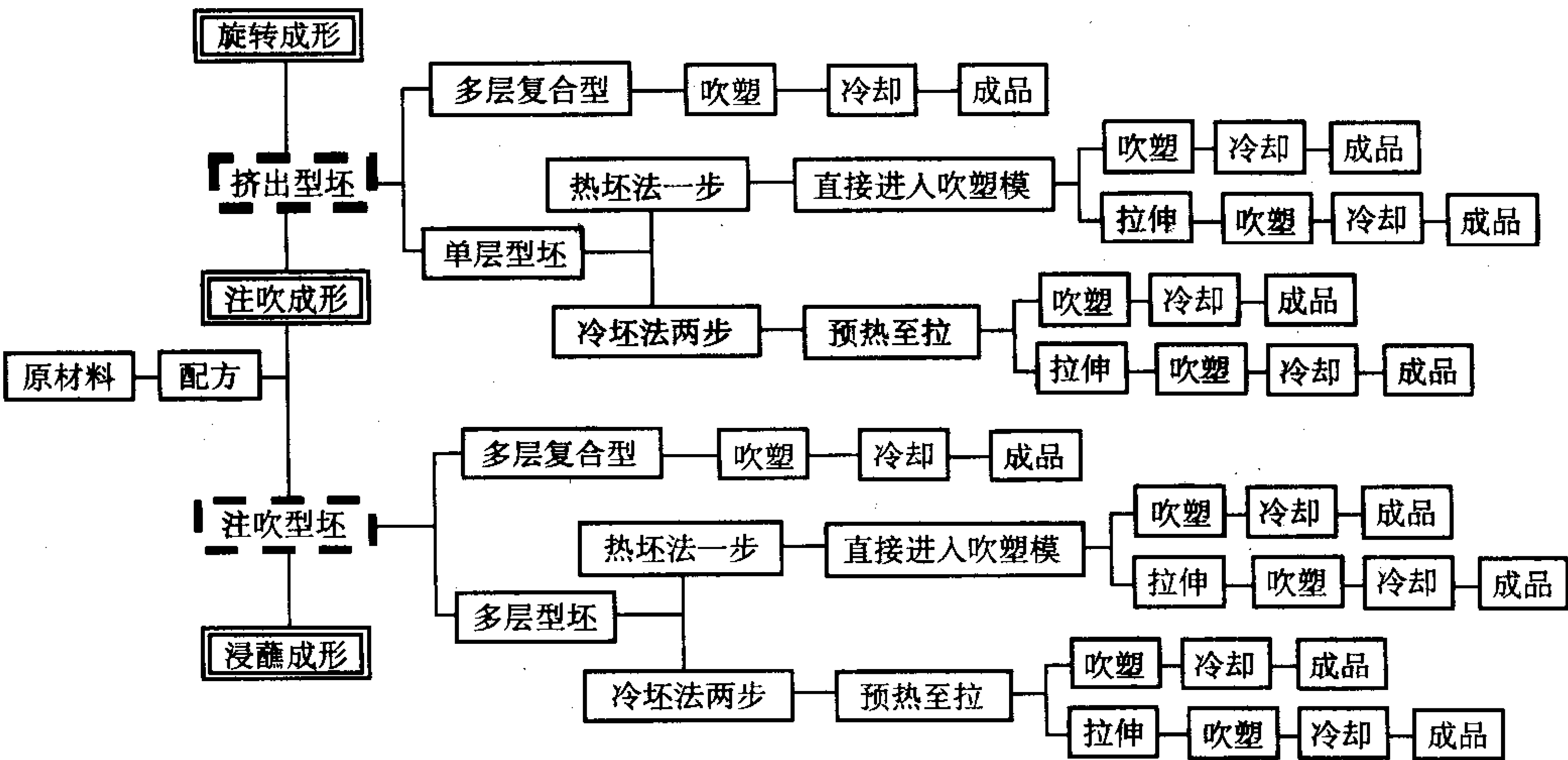


图 2.14-1　吹塑方法

表 2.14-1　挤出吹塑与注塑吹塑法的比较

挤出吹塑	注塑吹塑	挤出吹塑	注塑吹塑
能制成多尺寸复杂的制品	制品形状和规格单一	容易制作多层复合制品	制品的透明度高，光泽性好
可吹制大型或超大型的制件	只能制作小型制品	树脂的塑化性较好	更适合硬质包装容器
容易吹制带把手或有嵌件的容器	螺纹或颈部尺寸精密，适用制造广口瓶	调换颜色容易，颜色分散性均匀	吹胀时树脂定向好，强度提高
可制造形状特殊不规则的或椭圆形制品	无拼合缝，回料少	模具费用低，工艺易控制	辅助设备少

表 2.14-2　热坯法与冷坯法应用范围

	型坯制造	吹胀方式	应用树脂
热坯法	挤出法	挤吹	HDPE、LDPE、PP、PVC、RET、ABS
		挤-拉-吹	PVC、PP、HDPE
	注塑法	注吹	HDPE、PP、PS、PET、PVC、PC、PAN、POM、ABS
		注-拉-吹	PET、PC、PVC、PP
冷坯法	挤出法	挤吹	PP、PVC
		挤－拉－吹	PVC、PP
	注塑法	注吹	PVC、PP、PC、PS、PAN、POM
		注-拉-吹	PET、PVC

4）多层吹塑　使用两台或两台以上的挤出设备，将同种或多种异性树脂通过混料机头挤出，形成多屋复合型坯，或将注吹芯棒多次在共注设备上按程序多次注塑几种树脂，同样形成多层复合型坯。它集中了各组分的优点，提高了制品物理力学性能，特别是制品的阻隔性明显改善，也可以节约、节省原材料。

5）浸蘸吹塑　基本工艺是：树脂经过挤出塑化进入特定的浸蘸吹塑室，浸蘸吹塑模具的模芯在浸蘸室内，表面包覆熔融树脂后，在模芯与浸蘸活塞同步移动离开浸蘸室，在模芯与浸蘸喷嘴间形成形坯，再进行吹塑，得到理想壁厚、容器颈口完美、无需修饰的制品。

6）旋转成形　是很有发展前途的中空成形方法，将原装入金属模具中，模具外部加热，加热方法有：热风加热法、熔盐法、红外线辐射法，加热的同时不断地进行双向旋转，物料受熔融、黏附在模壁上，然后冷却固化，经脱模即

得与模具内表面形状相同的制品。

1.2　吹塑材料的选择

欲实际投入生产的热塑性树脂需满足中空成形加工条件和制品基本要求，必须具备：

1）良好加工性；
2）耐环境应力开裂性；
3）气密性；
4）耐冲击性。

此外，还需具有耐药性、耐腐蚀、抗静电及良好的韧性和耐挤压性等。

能满足以上条件的树脂不多。聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS、热塑性聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺类、醋酸纤维素及聚缩醛等是理想的吹塑材料。以聚乙烯和热塑性聚酯使用最为广泛。

（1）聚乙烯（PE）

适合作中空制品的聚乙烯的熔体流动速率（MFR）一般为0.04～1.12 g/（10 min），但也有例外。低密度聚乙烯（LDPE）强度高，韧性好，主要用于食品、日用化妆品、医药、农药等薄壁或软包装。高密度聚乙烯（HDPE）强度高，刚性好，可以薄壁化，用于制造各种容器如食品、乳制品、日用品、化工包装容器、医药品、工业零配件及箱包等。高相对分子质量高密度聚乙烯（HMWHDPE）抗冲强度特别高，适宜作大型中空容器及机械工业结构件。线形低密度聚乙烯（LLDPE）较低密度聚乙烯抗冲击好、刚度好、抗环境应力开裂性好。适用于吹塑的典型聚乙烯要求见表2.14-3。HDPE和LDPE的相对分子质量及流动性对制品性能的影响极大，见表2.14-4和表2.14-5。

表 2.14-3　典型吹塑级聚乙烯的性能

性能	ASTM测试方法	通用级HDPE共聚物	HDPE均聚物	HMWHD-PE共聚物	LDPE	LLDPE
密度/g·cm^{-3}	D972	0.955	0.960	0.950	0.923	0.930
熔体流速/g·(10 mim)$^{-1}$	D1238	0.30	0.65	＜0.10	0.20	0.80
屈服强度/MPa	D638	18	28	20	8	13
弯曲强度/MPa	D790	1380	1665	1205	240	275
熔点/℃	—	128	130	127	110	122

表 2.14-4　HDPE树脂性能对吹塑制品性能的影响

制品性能	密度提高时	M_W提高时	MWD加宽时
耐环境应力开裂度	↓	↑	↑
冲击韧度	↓	↑	↓
刚度	↑	—	—
硬度	↑	—	—
抗拉强度	↑	—	—
制品翘曲	↑	—	—
耐磨性能	—	↑	—
阻渗性能	↑	—	—

表 2.14-5　LDPE树脂性能对吹塑制品性能的影响

制品性能	密度提高时	MW提高时	MWD加宽时
耐环境应力开裂性	↓	↑	—
抗冲强度	↓	↑	↓
抗拉强度	↓	↑	—
阻渗性能	↑	—	—
耐化学性	↑	↑	—
刚度	↑	↑	—

（2）聚氯乙烯（PVC）

本体聚合的聚氯乙烯不含乳化剂，加工性能好，透明度高，阻渗性均不错，适合高透明度的包装制品。因价格原因，多数使用悬浮聚合物。用于吹塑的聚氯乙烯 K 值一般为57～65，K 值越大，制品的力学性能越好。根据制品的使用范围，聚氯乙烯中空制品可分：通用类、高抗冲击类、耐化学类、食品包装等类，其性能见表2.14-6。各类聚氯乙烯中空制品已广泛应用于日用品、化妆品、药品（如糖浆类）、工业化学品（如燃油、润滑油等）、日用品、食品（食用油、醋、酱等调味品）及饮料包装。对脂肪酸、脂环烃、酰胺类、脂肪醚类物质以及有机酸、多数无机液体与三取代碳原子的某些物质也可以用聚氯乙烯包装。但芳香烃、卤化烃、酮、醛与酯类物质以及多数含氮物质或某些含磷或含硫物质则不宜采用聚氯乙烯中空制品包装。

表 2.14-6　典型聚氯乙烯中空吹塑制品性能

性能	ASTM测试方法	通用级	食品级	通用拉伸级	通用塑级
密度/g·cm^{-3}	D792	1.32	1.32	1.35	1.33
屈服强度/MPa	D638	41	43	49	50
弯曲强度/MPa	D790	74	78	85	90
冲击强度/MJ·m^{-1}	D1822	4.5	4.0	2.9	2.9
1.8 MPa下的热挠曲温度/℃	D648	64	62	56	56

（3）聚丙烯（PP）

聚丙烯有均聚物和与乙烯共聚物两种。具有密度低、刚性好、表面硬度高、优异的弯曲性能（在－20℃来回弯曲2万次不破折）、耐热性高（可在100℃下使用，150℃短期使用）、耐化学性好、接触光泽度及透明性好等优点。用于吹塑的聚丙烯熔体流动速率（MFR）（230℃/2.16 kg）一般应为0.5～3.0 g/（10 min）。吹塑制品的性能见表2.14-7，MFR小于2.0 g/（10 min）树脂多用于挤出或挤出拉伸吹塑。

表 2.14-7　典型聚丙烯吹塑制品的性能

性能	ASTM测试方法	均聚物	共聚物	透明级共聚物
熔体流动速率(230℃/2.16)/g·(10 min)$^{-1}$	D1238	1.6	2.3	2.0
密度/(g/cm^3)	D792	0.905	0.900	0.900
屈服拉伸强度/MPa	D638	35	30	28
弯曲弹性模量/MPa	D790	1445	895	895
熔点/℃	—	165	14 792	143
0.4 MPa时热挠曲温度/℃	D648	107	92	82

聚丙烯主要用于挤出吹塑，尤其是共挤出吹塑，也用于拉伸吹塑和注塑吹塑，制品多用于食品、医药品化妆品及化学试剂品包装。最近推出的超高相对分子量聚丙烯，其MFR

(230℃/5 kg) 小于 2 g/ (10 min)，用于高档工业配件的包装箱、摩托车行李箱、工具箱、汽车保险杆、仪表盘、油料储罐、车门等部件。

(4) 热塑性聚酯 (PET)

用于吹塑的聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，具有阻隔二氧化碳、氧气与水蒸气渗透能力强、耐冲击、耐化学药品与耐压性高；透明度和光泽好、外观良好；纯度高等优点，在包装领域中得到广泛应用。适合吹塑的热塑性聚酯，特性黏度 (Ⅳ) 在 70～75 mL/g，其制品性能见表 2.14-8。PET 容器主要用于包装碳酸饮料，也可以用于包装酒类、果汁、矿泉水、食用油、调味品、药品、化妆品、农药及洗涤剂等。热塑性聚酯可与一定量的 EVOH (乙烯-乙醇共聚物) 共混或表面涂覆 PVDC (聚偏二氯乙烯) 或多层挤出 (注塑) 以提高阻隔性，也可以用热定型处理提高热稳定性以扩大其应用。

用于吹塑成形树脂，按其特性可分为：高透明性树脂如 PC，晶状 PS、PAN、SAN、PVC，拉伸 PET 及 PSU 等；高阻氧气渗透性树脂如 EVOH、PVDC、PAN；高阻湿气渗透性树脂如 PP、PE 及 PVDC；通用树脂如 PE、PP、PVC、PET 及 PS。用于工业制件的工程塑料如 ABS、PA、PC、PPO、POM、PPS 及 PSU 等。其性能和用途见表 2.14-9。

表 2.14-8 典型热塑性聚酯吹塑制品的性能

性能	ASTM 测试方法	PETP		PETG
		共聚物	均聚物	
特性黏度 (Ⅳ) /$mL \cdot g^{-1}$	D2857	72	83	—
密度/ (g/cm^3)	D792	1.4	1.4	1.27
屈服拉伸强度/MPa		55①	55①	49①
		165②	185②	—
弯曲弹性模量/MPa	2415①	2415①	2000①	
		4828②	5172②	—
熔点/℃		254	246	—
维卡软化点/℃	D1525	—	—	82

① 未拉伸

② 拉伸。

表 2.14-9 吹塑树脂的性能及用途

性能 \ 树脂		HDPE	LDPE	PP		拉伸 PET	PVC	PET	PC	PS	PAN	AM	PSU	SAN
				普通	拉伸									
树脂密度 /$g \cdot cm^{-3}$		0.9～0.965	0.91～0.925	0.890～0.91	0.9	1.35～1.4	1.35	1.27	1.2	1.0～1.1	1.15	1.09～1.14	1.24	1.07～1.08
透明度		雾状半透明	雾状半透明	中等雾状	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
渗透性	湿气	很低	低	很低	很低	中等	中等	中等	高	高	中等	高	高	高
	氧气	高	很高	高	高	低	低	低	很高	很高	很低	很低	低至中等	高
	二氧化碳	高	很高	中等至高	中等至高	低	低	低	很高	很高	很低	中等	低至中等	高
耐介质性	酸	还好至很好	还好至很好	还好至很好	还好至很好	还好至很好	良好至很好	还好	还好	还好至良好	不好至良好	不好至良好	还好至良好	还好至良好
	醇	良好	还好至很好	还好至很好	还好至很好	还好至很好	还好至很好	还好	还好	良好	良好	不好至还好	很好	良好
	碱	良好至很好	良好至很好	很好	很好	不好至还好	良好至很好	不好至还好	不好至良好	良好	良好	不好至还好	很好	良好
	矿物油	还好至不好	不好	还好至良好	不好至良好	良好	不好至良好	不好至良好	不好至良好	不好至良好	不好	很好	不好至良好	很好
	溶剂	良好	不好至好	还好至良好	不好至良好	良好	不好至良好	不好至良好	不好至良好	不好	很好	不好	还好至良好	不好
刚性		中等	低	中等至高	中等至高	中等至高	中等至高	还好	高	中等至高	中等至高	中等至高	高	中等至高
耐冲击性		良好至很好	较好	不好至良好	很好	良好至极好	还好至良好	极好	不好至良好	不好至良好	不好至良好	不好至良好	良好至很好	不好至良好
极限使用温度/℃		70 至 120	70 至 105	120 至 127	120 至 127	38 至 70	60 至 70	70 至 105	127 至 138	93 至 105	60 至 66	82 至 90	105 至 185	77 至 88
耐寒性		很好	很好	不好至还好	很好	良好	还好	良好	良好	不好	还好	不好	很好	不好
耐日光性		还好	还好	还好至良好	还好至良好	良好	不好至良好	还好	良好	不好至良好	还好	良好	还好	不好至还好
单位成本		低	低	中等	中等至高	中等	中等至高	中等至高	很高	中等	高	中等至高	很高	中等至高
主要用途		洗涤剂、漂白粉、牛奶、糖浆、化妆品、润滑油	化妆品、药品、牛奶、漂白粉、化学品	药品、化妆品、糖浆、果汁、牛奶、洗涤剂	洗涤剂、药品、日用化工品	碳酸饮料、酒类、食用油、药品、化妆品、洗涤剂	化妆品、药品、日化工品、饮料、食用油、醋、酱	化妆品、食品、矿物油	矿物油、牛奶、饮用水	干性药品、石油、化妆品、调味品	化妆品、日用化工品	食品、药品、化妆品	实验器皿	干性药品

2　吹塑成形工艺及其影响因素

2.1　原材料与压缩空气干燥

(1) 原材料干燥

树脂的吸水率及成形前对水分含量的要求见表2.14-10。

树脂粒子最初水含量低，只有0.5%～1.0%，属微量水分，干燥方法多为热去湿法，干燥介质多为洁净空气，干燥温度一般为80～170℃。由于原料最初含水量低，因而水分蒸发到热空气中离蒸汽饱和状态甚远，于是应将热空气进行循环使用，以提高热效率。

根据树脂及干燥要求，对于非吸湿性树脂（如PE、PP、PS、ABS、PVC、PA、MPP、PES等），工业上多采用烘箱干燥、沸腾干燥、减湿热空气干燥、真空干燥、介质加热、远红外线辐射干燥方法，而对于吸湿性树脂则应采用去湿干燥方法。表2.14-11为三种干燥方式的比较。其中的沸腾干燥效果为佳。

表 2.14-10　部分树脂的吸水率及成形时的允许水含量

树脂名称	吸水率/%	允许水含量/%	
		注　塑	挤　出
PET		0.02	0.02
PBT		0.02	0.02
PC	0.24	0.02	0.02
PSU		0.02～0.06	0.02～0.04
改性聚苯醚（MPPO）	0.07～0.20	0.02～0.05	0.02～0.04
PI		0.02	0.02
PPS	0.02～0.08	0.02～0.05	0.02～0.04
聚醚醚酮（PEEK）		0.02～0.05	0.02～0.04
聚芳砜（PAS）		0.02～0.05	0.02～0.04
聚苯醚砜（PES）		0.02～0.05	0.02～0.04
PMMA	0.30～0.40	0.02～0.06	0.02～0.04
PA	1.30～1.90	0.04～0.08	0.02～0.06
ABS	0.20～0.45	0.05～0.10	0.03～0.05
POM	0.22～0.35	0.05～0.10	0.03～0.10
PP	<0.03	0.05～0.20	0.03～0.15
LDPE，LLPE	<0.01	0.05～0.02	0.03～0.15
HDPE	<0.01	0.05～0.02	0.03～0.15
PS	0.03～0.10	0.05～0.10	0.04～0.08
PVC		0.08～0.20	0.08～0.20

表 2.14-11　三种干燥方式的比较

指　　标	真空干燥箱	回转式真空干燥机	卧式沸腾干燥机
PA-1010粒料，最初水含量/%	1.0	1.0	1.0
最终水含量/%	0.15	0.15	0.10
干燥温度 /℃	100	100	100
干燥时间/h	20	6	0.5
物料干燥均匀率	不均匀	均匀	均匀
1 kg物料电能消耗/kW·h	0.7	0.9	0.2
劳动强度	强	中	轻
每吨物料操作时间/工日	7.5	5	2.5
占用厂房面积/m^2·$(t·d)^{-1}$	70	55	10
投资比例	5	2	1

1) 沸腾干燥　沸腾干燥是树脂粒子悬浮在热空气流中进行干燥，颗粒表面均匀地接触热空气流，使水分不断被热空气带走，增大了粒子表面气压力与热空气中水分气压的压差，增大了传热与传质两者的推动力，具有高效节能快速功能。其原理见图2.14-2。几种沸腾干燥机的技术性能见表2.14-12，其沸腾干燥的工艺条件见表2.14-13。

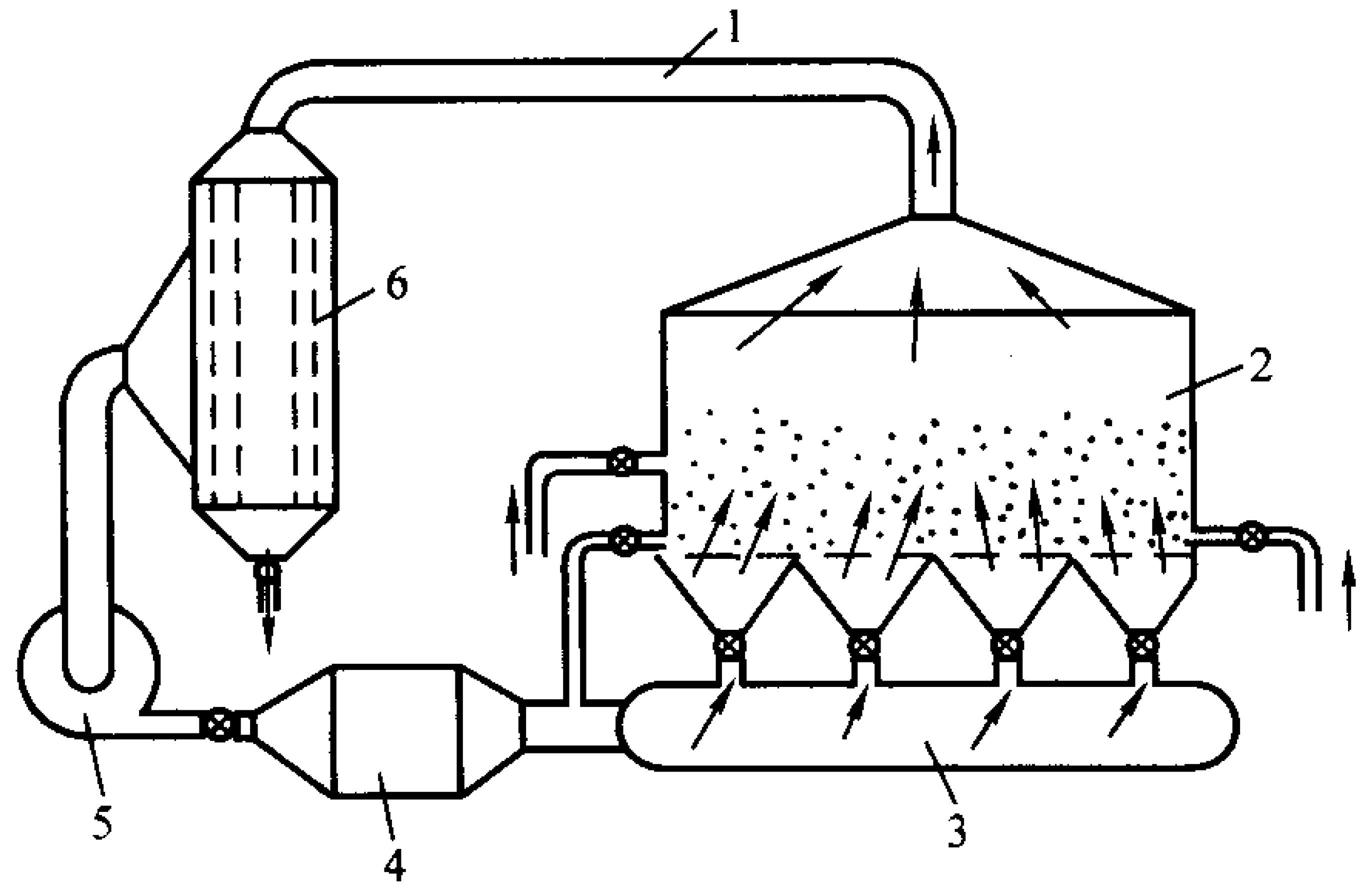


图 2.14-2　沸腾干燥装置示意图

1—风管；2—沸腾床箱体；3—热风整流筒；4—电加热器；5—离心机；6—袋式过滤器

表 2.14-12　几种沸腾干燥机的技术性能

设备能力	HEFD-800	HEFD-1000	HEFD-2000
干燥能力/$kg·h^{-1}$	25～50	50～100	100～200
沸腾室尺寸/mm	800×200×500	1 000×280×500	2 000×280×500
最高干燥温度/℃	150	150	150
电热功率/kW	24	36	72
高压离心鼓风机量/$m^3·h^{-1}$	1 100～1 900	1 600～2 700	3 300～5 400
风压/kPa	4.51～4.71	5.59～5.88	6.37～7.35
功率/kW	4	7.5	15

表 2.14-13　推荐部分树脂沸腾干燥的工艺条件

树脂名称	干燥温度/℃	干燥时间/h
PET	150～170	2.0
PBT	120～135	2.0
PC	130～150	2.0
PSU	130～150	1.0～2.0
MPPO	125～140	1.0～2.0
PI	150～170	2.0
PPS	150～170	2.0
PES，PEEK	150～170	2.0
PAS	150～170	2.0
PMMA	100～120	1.0
PA	120～130	0.5～1.0
ABS	100～110	0.5～1.0
POM	110～120	0.5～1.0
PP	100～120	<0.5
LDPE	90～100	<0.5
HDPE	90～100	<0.5
PS	90～100	<0.5
PVC	70～80	<0.5
CA	80～90	0.5
AS	90～100	0.5～0.10

2）减湿空气流干燥　减湿空气流干燥的原理是增大表面水汽与热空气分压两者的压差，由于热空气的湿度降低，两者的压差增大，使树脂中的水分和低分子物容易释放出来。国外大多采用料斗式干燥器和空气减湿加热器组成合成干燥机组的较多，料斗式干燥器如图 2.14-3 所示。干燥料斗设置分流锥体，其作用为使干燥空气均匀地流入料斗，有助于保证树脂较均匀地通过料斗。

3）介电加热或远红外线辐射加热　树脂粒子可以吸收同它自身相匹配的微波，使其分子内部发生振荡产生能量而升温，可使颗粒内外同时加热。由于不同塑料有不同的介质损耗角正切值（$\tan\delta$），因而塑料吸收的波长必须同给予的波长相匹配。若将介电加热与沸腾干燥相结合是塑料粒料干燥的最有效途径。

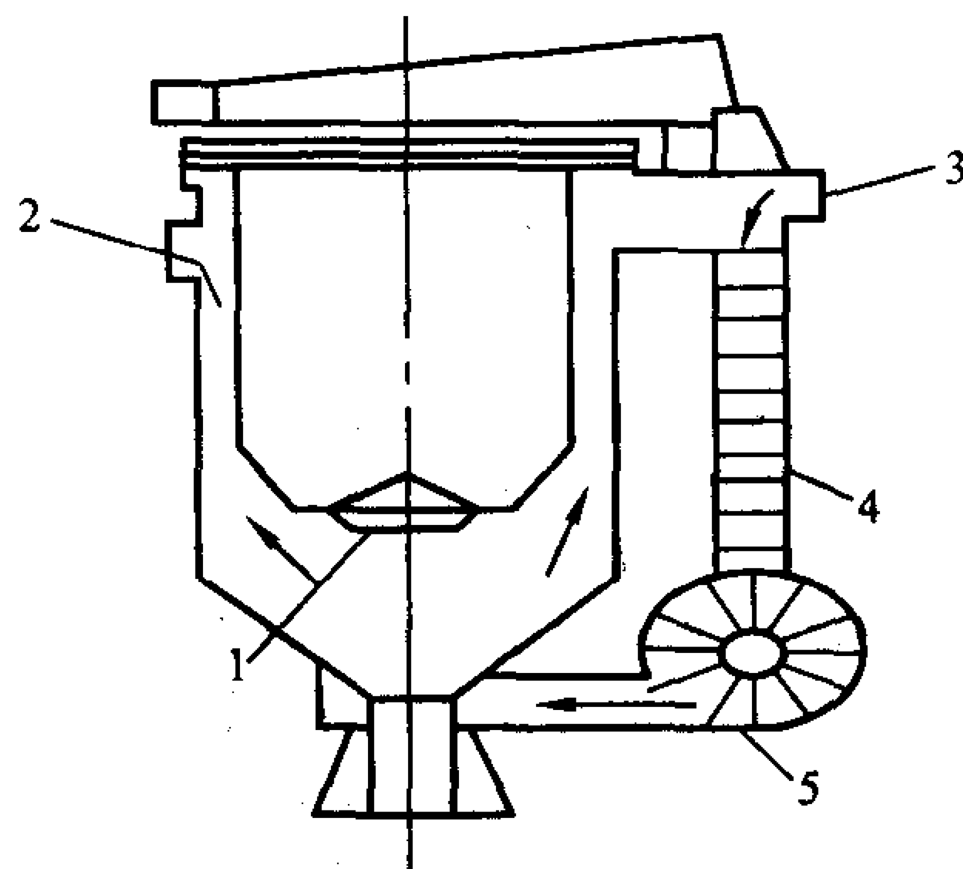


图 2.14-3　料斗式干燥器

1—物料分散器；2—空气出口；3—热空气进口；4—电加热器；5—鼓风机

4）回转真空干燥　回转真空干燥机见图 2.14-4，粒子依靠转鼓外层夹套蒸汽加热（或电加热），转鼓内壁的热传导。转鼓转动粒子得以搅拌，加热均匀，但不如沸腾干燥中的传热效率高，由于转鼓内抽真空，因而转鼓中水分的分压很小，也即增大了两者的压差，提高了传质动力，其干燥效果比较理想。但电能消耗在抽真空、转鼓加热（有的采用蒸汽夹套加热）和转鼓动力三个方面，能耗较大。

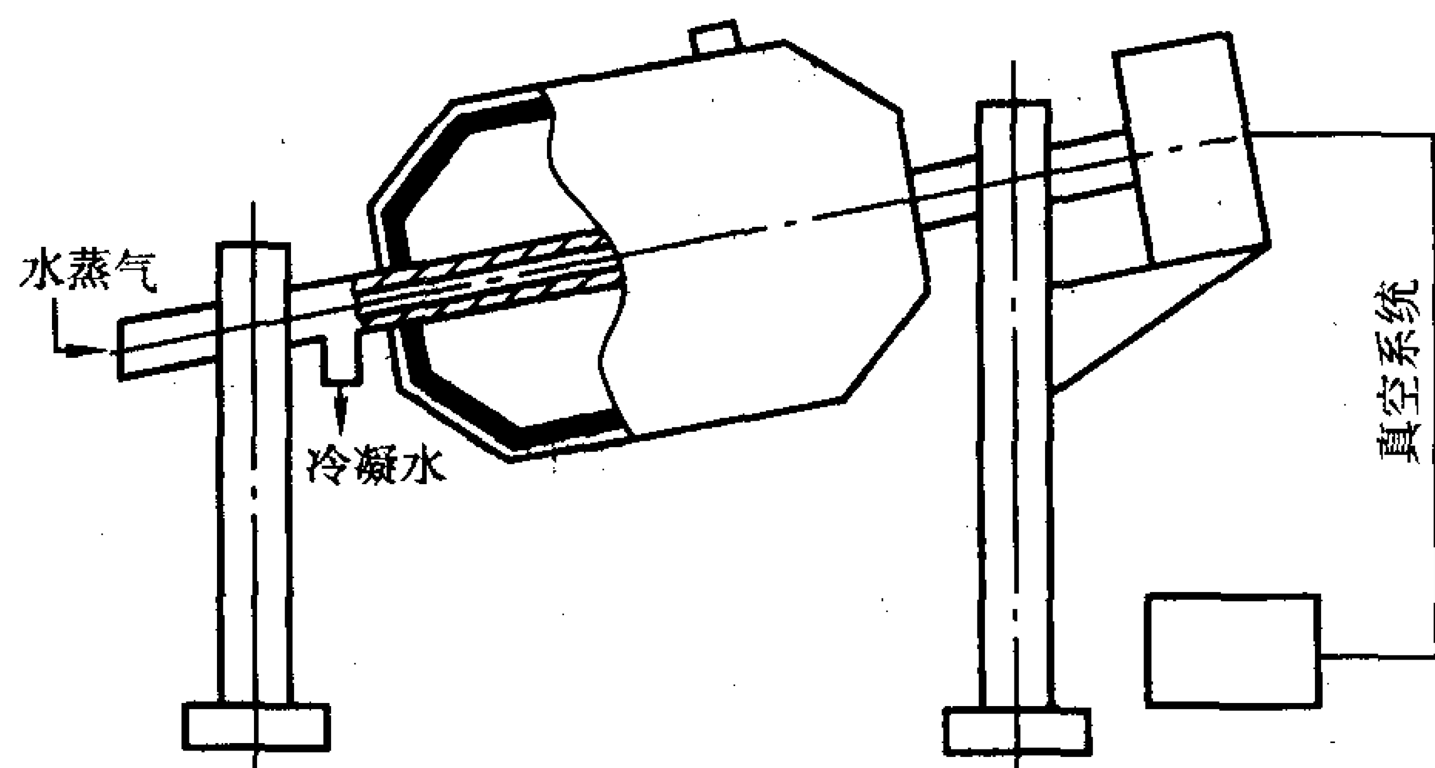


图 2.14-4　回转真空干燥机

5）去湿干燥　去湿干燥是提供经过去湿后的热的干燥空气，能更有效地除去吸湿性树脂（PET 与工程塑料）内所含的湿气。通常去湿干燥装置分单去湿床与多去湿床两种形式，常用的为双床去湿装置见图 2.14-5 所示。若干燥温度高于 130℃，要在料斗干燥装置之间设置冷却装置，以便工作空气冷却至 60～70℃才能进入去湿床。去湿干燥系统可使树脂的含湿量低达 3.5×10^{-10}。

去湿床因吸湿气而饱和后，必须进行再生。去湿床的再生是采用鼓风机吸入环境空气，使之加热后送入饱和的去湿床，以使湿气从去湿床内排出至环境空气中，对单去湿床式干燥装置，可拆下饱和去湿床并置之于再生装置内进行再生；双去湿式干燥装置可在其内部进行再生。

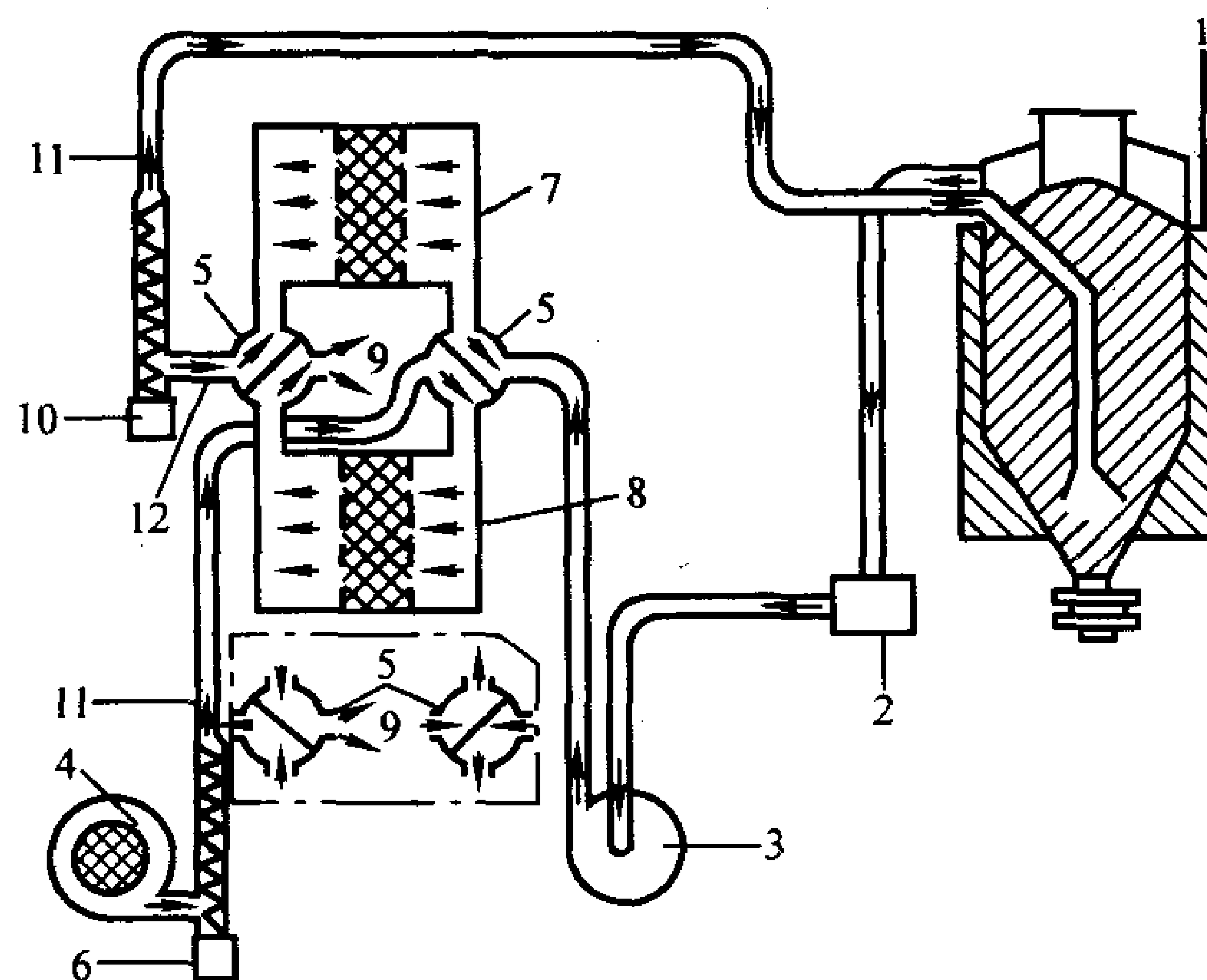


图 2.14-5　双床式去湿干燥装置

1—隔热层；2—工作空气过滤器；3—工作空气鼓风机；4—再生空气鼓风机；5—空气方向控制阀；6—再生空气加热器；7—工作去湿床铺；8—再生去湿床铺；9—排气口；10—工作空气加热器；11—热电偶；12—露点探测器

表 2.14-14 列出部分热塑性塑料常用的干燥方法及工艺条件。

表 2.14-14　热塑性塑料常用的干燥方法及工艺条件

原料品种	干燥方法	干燥工艺条件
纤维素塑料，ABS，聚甲基丙烯酸甲酯，离子聚合物，聚酚氧等	A①，B①，C，D	A，B：干燥温度　70～75℃ 干燥时间　4h 以上 原料层厚度　不超过 50mm
聚碳酸酯，聚砜等	A①，B，C①，D①	A：干燥温度　聚碳酸酯110℃，聚砜130℃ 干燥时间　12h 以上 原料层厚度　25～50m C：干燥温度聚碳酸酯110℃，聚砜130℃ 干燥时间　4h 以上 原料层厚不超 25～50mm 真空度 $(1.33\sim2.66)\times10^3$Pa
聚苯硫醚，聚酰亚胺等	A，B，C①，D①	C：干燥温度 130℃C 干燥时间　4h 以上 原料层厚不超 25～50mm 真空度 $(1.33\sim2.66)\times10^3$Pa D：干燥温度 130℃ 干燥温度 30min 一次加料量 40kg
聚苯乙烯及其共聚物，聚氯乙烯及其共聚物，含氟塑料，聚烯烃，聚氯醚，聚甲醛，聚-4-甲基-1-戊烯等	E	

注：A—循环鼓风干燥；B—红外线干燥；C—真空干燥；D—负压沸腾干燥；E—可以不干燥。

① 为常用或推荐的干燥方法。

（2）压缩空气的干燥

中空吹塑所用的压缩空气，压缩空气注入型坯前，要求应不含水分和油污。因为压缩空气中湿气不但引起管道、阀门等锈蚀，降低设备寿命，还会使吹塑制品表面出现麻点等缺陷，对透明或薄壁容器都不利。

图2.14-6为压缩空气的机械致冷干燥系统，在该系统中必须设置一套空气过滤干燥装置，此干燥装置为直接膨胀式，采用机械致冷法使空气温度降低，以除去较多的湿气；该干燥装置设置在储气罐与分配系统之间，能有效地除去已通过后冷却器与空气分离器中的空气所含的湿气。

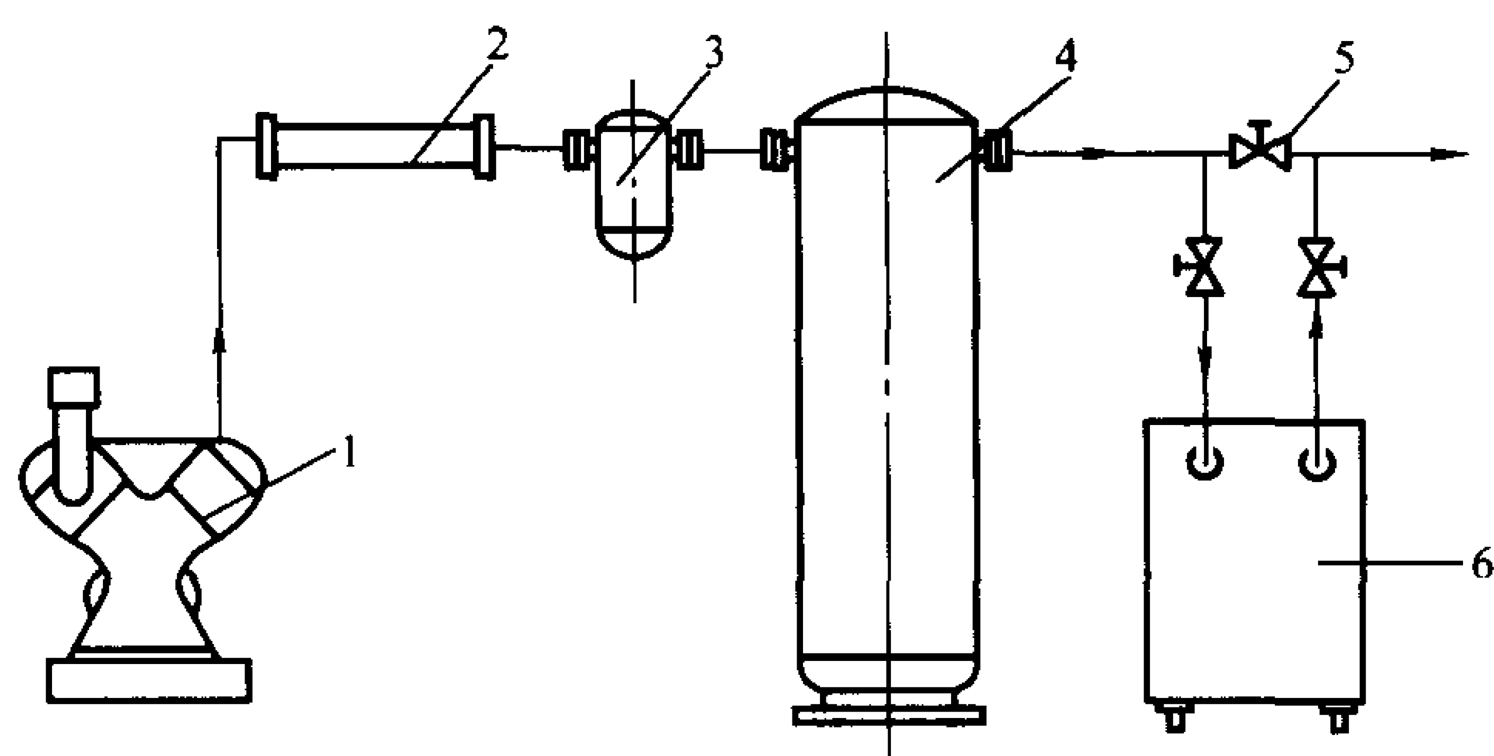


图2.14-6 压缩空气的机械致冷干燥系统

1—空气压缩机；2—后冷却器；3—湿气分离器；4—储气罐；5—分流阀；6—干燥装置

2.2 型坯温度

1）挤出吹塑的型坯温度　挤出吹塑一般采用热坯法。制造型坯关键是控制温度，使所制得型坯应有一定的黏度和强度，能保持型坯在吹胀前的移动，并在模具闭合过程中保持一定形状，否则型坯将变形、拉长或破裂。因此各种树脂都要严格地控制挤出温度，如图2.14-7所示，生产过程中应尽量避免型坯出现局部开裂和产生小孔，若型坯的强度低，也容易破裂。除考虑型坯稳定性外，确定型坯温度时还要综合考虑其他因素。当型坯温度降低时，树脂挤出模口时离模膨胀严重，会出现明显的长度收缩和壁厚增加、鲨鱼皮、流痕，使表面质量降低；同时型坯的不均匀度随着温度降低而增加，这易导致制品强度差，易破裂。因此适当提高型坯温度是必要的。挤出型坯温度一般应控制在树脂的 $T_g - T_f$（或 T_m）之间，并略偏 T_f（或 T_m）一侧，见图2.14-8。对同一种树脂，MFI大的加工温度宜低，反之宜偏高。

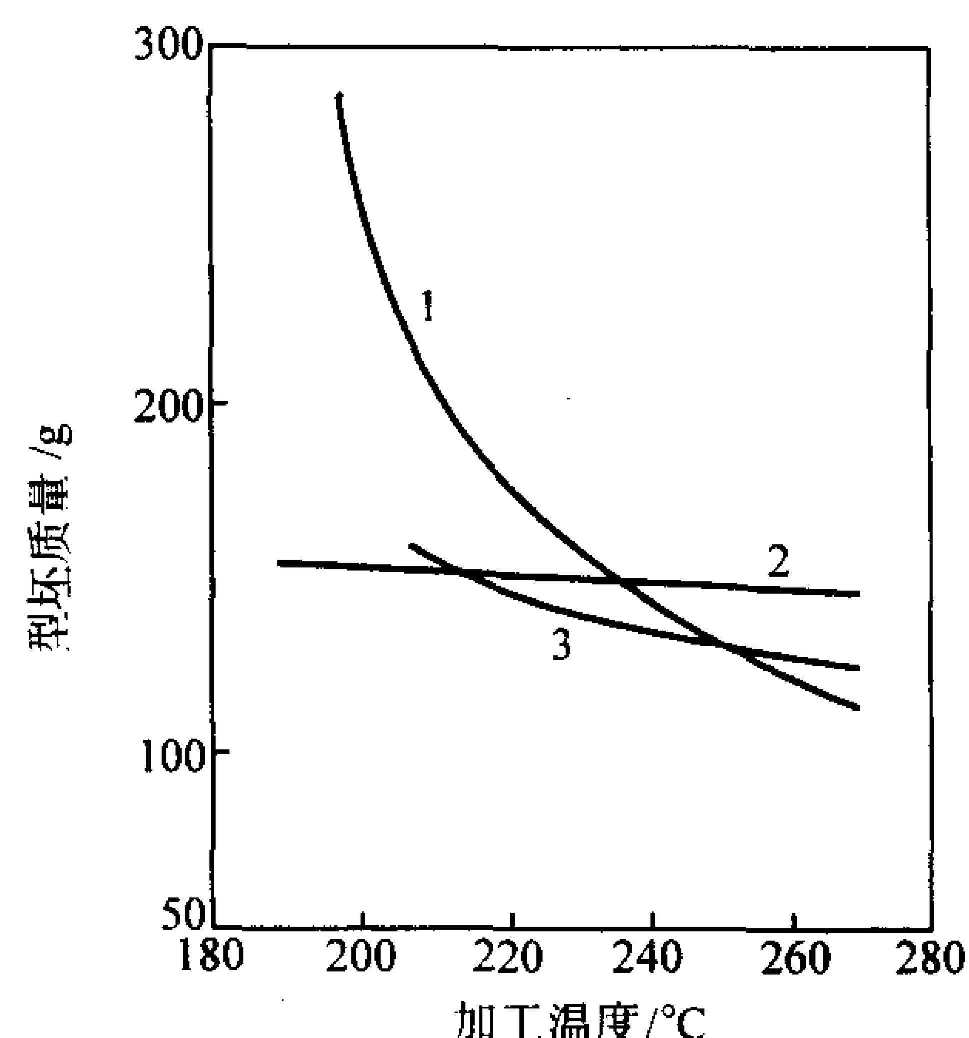


图2.14-7 成形温度与型坯质量的关系

1—聚丙烯共聚物；2—高密度聚乙烯；3—聚丙烯

2）注塑吹塑的型坯温度　注塑型坯的温度不易控制。作为热坯法，型坯刚从模腔出来，表面会出现固化层，包覆在芯棒上的树脂温度也不尽相同。热坯法是依靠型坯的内热及设备上的温度加热调节装置使型坯内外温度趋于一致。冷坯法的型坯是半成品，则需重新加热达到预定的成形温度，由于重新加热多数都从型坯外表开始，热量逐渐向内传递。因此，型坯温度的均匀性也难以控制，加之多数型坯个别部位厚度不等，差异越大，型坯温度均匀性的控制就更难。

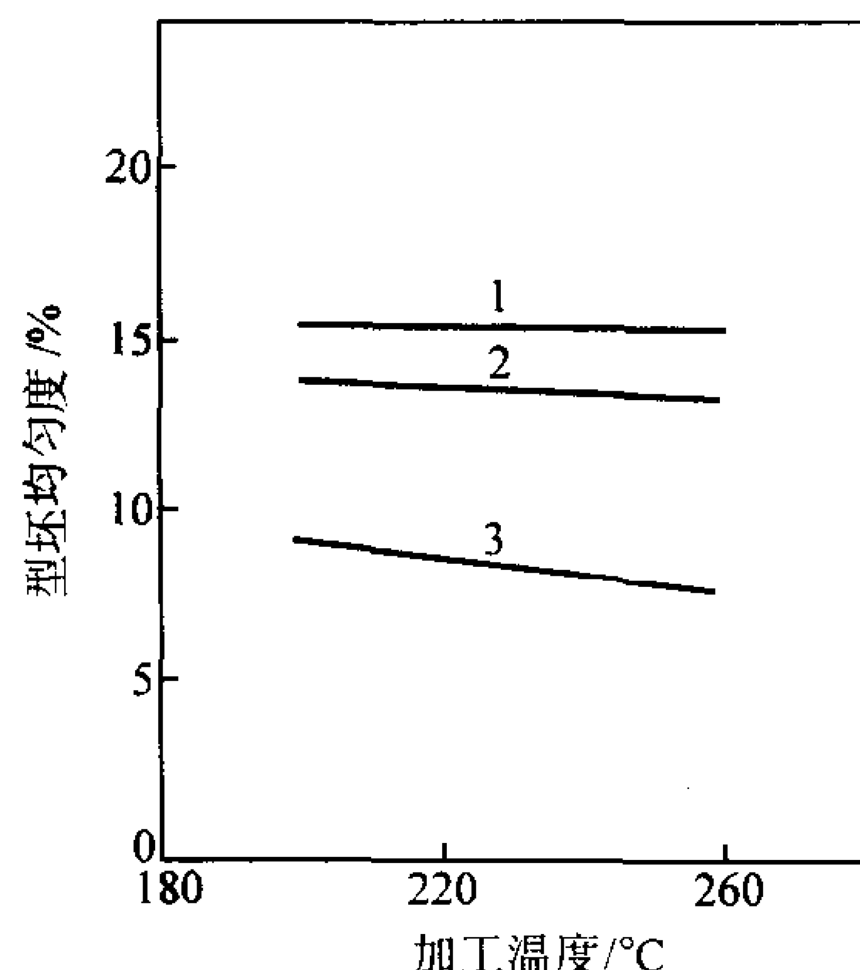


图2.14-8 成形温度与型坯均匀度的关系

1—聚丙烯共聚物；2—高密度聚乙烯；3—聚丙烯

型坯温度太高，熔体因黏度低，型坯在转移过程中易出现变形，厚度不均。吹胀时会因型坯薄的部分首先吹胀而变薄甚至破裂；反之，厚的部分会因型坯温度较高，也会开始膨胀，这部分熔体就会转移太快、太远，温度较低的薄部分来不及跟上，结果也会产生制品的薄区或裂孔。型坯温度太低，吹胀困难，制品常会带有较多的内应力，使用中易发生应力开裂。

2.3 吹胀压力和充气速率

对于具备壁厚均匀、温度一致的良好型坯，吹胀压力和充气速率将会影响制品质量。

1）吹胀压力　吹胀的压缩空气压力与选用材料的种类及型坯温度有关。由于加工温度下型坯的模量值不同，压缩空气的压力也不一样，一般为0.2～0.7 MPa。对于黏度低、易变形的树脂（聚酰胺、纤维素塑料）可取低值，黏度大和模量较高的树脂（聚碳酸酯、聚乙烯、聚氯乙烯等）取较高值。吹胀压力还与制品的大小、型坯壁厚及温度有关，一般壁薄、大容积制品及型坯温度低时，宜用较高压力。反之厚壁、小容积制品则用较低压力。吹胀压力应使制品成形后外形、花纹、文字等表露清晰为准。

2）充气速率　充气速率（空气容积流率），一般尽可能大一些。这样可使吹胀时间缩短，利于熔体整体较均匀转移、获得较均匀的厚度和较好表面的制品。但充气速率过快，在空气进口处会出现真空，使这部分型坯产生内陷，当型坯完全吹胀时，内陷部分会形成横隔膜片；其次口模部分的型坯可能被极快的气流拖断，为了克服这种情况，需加大吹气管的口径或适当降低充气速率。

2.4 吹胀比

制品的横截面尺寸和型坯横截面尺寸之比，即型坯吹胀的倍数称吹胀比。根据材料种类、制品形状及尺寸等因素，吹胀比的大小应不同。一般要求吹胀比趋大，型坯被拉伸，有利于制品强度的提高。当型坯尺寸和重量一定时，制品尺寸愈大，型坯的吹胀比也愈大，虽然增大吹胀比可以节约原材料，但制品壁厚变薄，成形困难，制品的强度和刚度反而降低；吹胀比过小，壁厚增加，制品容积减少，原材料耗用大，成本增高。一般吹胀比控制在2～4倍时，生产工艺和制品质量容易控制。在生产细口制品时吹胀比也有达到5～7倍的。

2.5 吹塑模具温度

为了保证制品质量，吹塑模具的温度也是必须控制的条件之一。一般所用树脂模具温度控制在20~50℃。模具温度过低，型坯过早冷却、吹胀拉伸困难；制品的轮廓不清；花纹、文字模糊；表面出现斑点或橘皮状；夹口处树脂的伸长性降低，不易吹胀；使这部分壁厚增加。这些弊病也可通过调节吹胀的空气速率和增加吹胀压力来改善。模温过高，除夹口处出现相反的现象外，冷却时间延长，生产周期增加；如果冷却程度不够，则容易引起制品脱模变形，收缩率增大和表面无光泽等。此外，模具温度还要求均匀，特别是形状比较复杂制品及不易调节或冷却的制品的"死角"部分，容易出现局部的翘曲、变形及凹陷等疵病。

2.6 吹塑制品的冷却

型坯在模具内吹胀后，冷却则是不可忽视的环节。冷却不好会因树脂产生弹性回复引起制品形变。由于树脂的导热性差，一般制品冷却时间通常较长，视树脂的品种和制品形状、大小、壁厚等尺寸而定。例如热传导率较差的聚乙烯就比同样厚度的聚丙烯在相同情况下需要较长的冷却时间，通常随着制品壁厚增加冷却时间延长（见图2.14-9）。为了缩短生产周期、加快冷却速度，除对模具进行冷却外，还可在成形的制品冷却过程中连续或间断通入各种冷却介质（压缩空气、液氮、二氧化碳等）对制品内表面直接冷却。

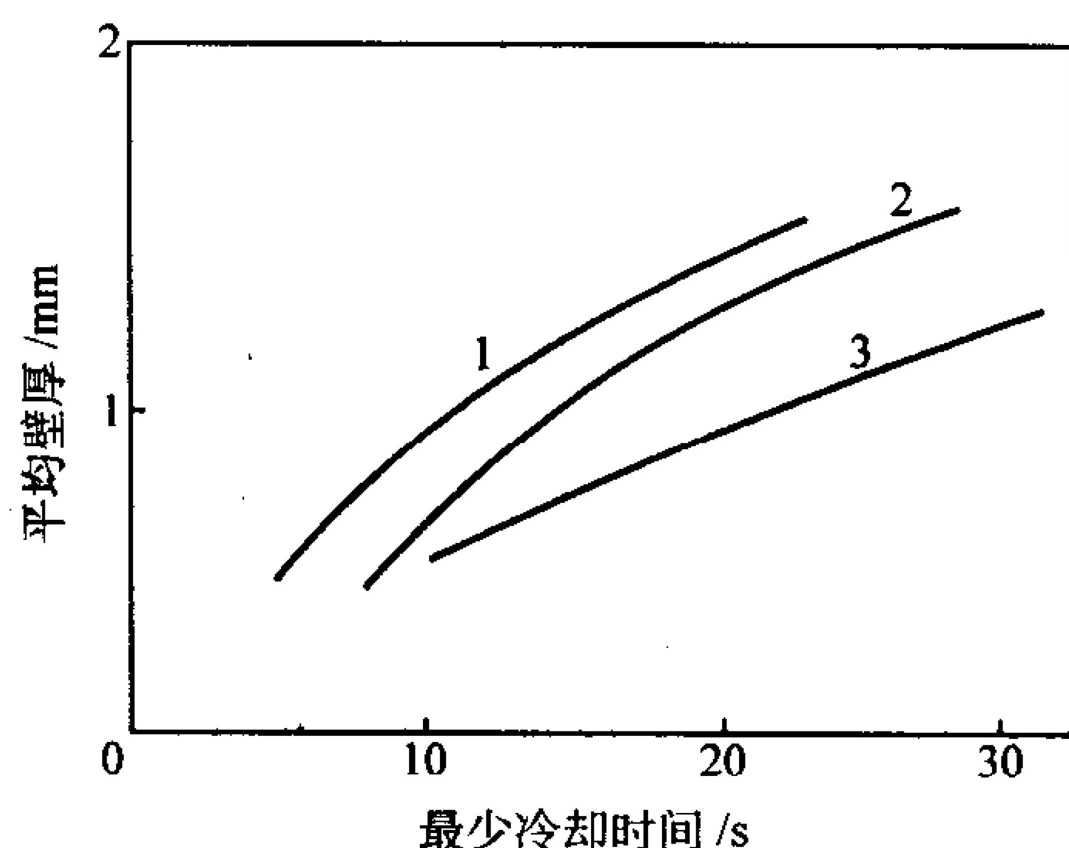


图2.14-9 制品壁厚与冷却时间的关系

1—聚丙烯；2—聚丙烯共聚物；3—高密度聚乙烯

"冷却"是指通过冷却剂使树脂熔体失去热量而固化定型，成为最终产品。从制品中转移的热量可按下式计算：

$$Q = n\frac{G}{\tau}\Delta H$$

式中，n为制品的数量；G为单件制品的质量（包括余料）；τ为制品冷却时间；ΔH为树脂的焓值变化值。

几种常用树脂的焓值见图2.14-10所示。

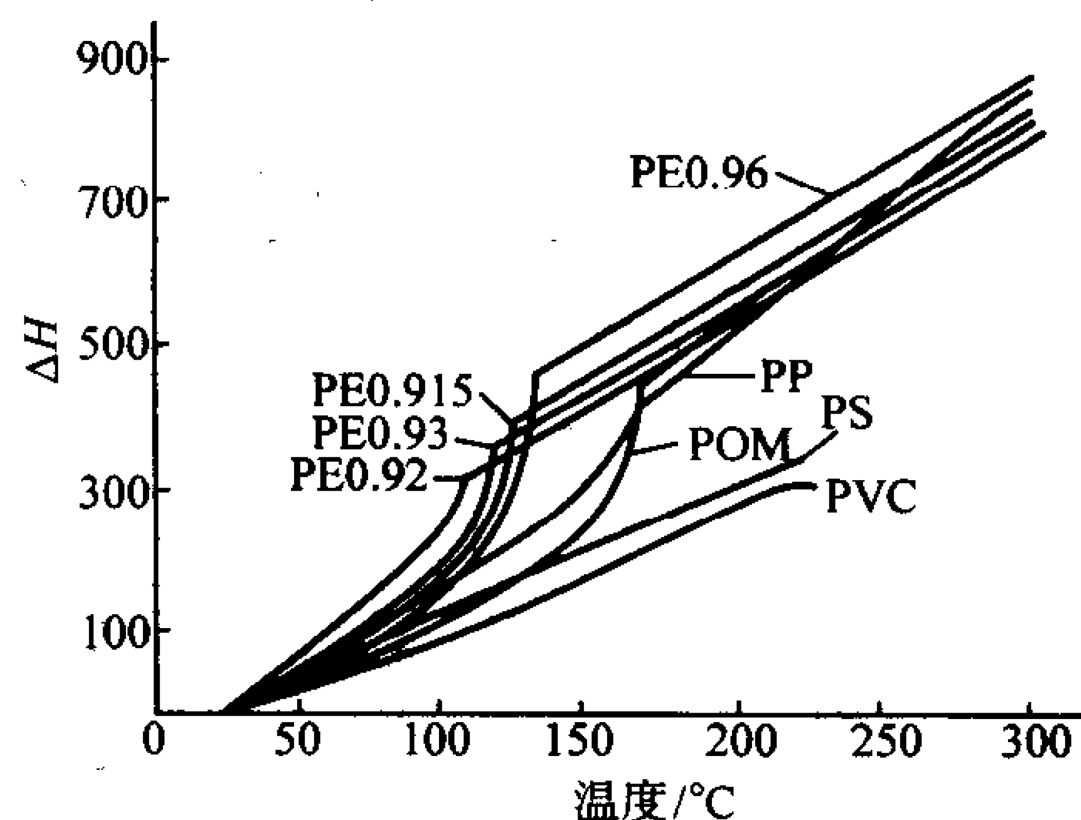


图2.14-10 几种常用树脂的焓值

制品的冷却时间往往占生产成形周期的60%以上，对厚壁制品可达90%。若想提高传热速率、减少冷却时间，必须采用增大传热面积和提高温度梯度两种手段。制品的冷却方法可采用外部或内部冷却方法。

(1) 外部冷却法

常规的吹塑制品冷却方法是采用外部冷却法。即冷却液（一般采用冷却水）在吹塑模内的冷却流道中流动，把模具内制品的热量带走，由于冷却流道的传热面积有限，制品与模具间温度梯度小，再加上树脂的热导率很低，所以冷却效果很差。由于制品壁厚不同，冷却也不均匀，会使制品产生翘曲与残余应力，因此吹塑模具一般要采用多段强化冷却。冷却时间一般说应由制品最厚部位的冷却效果来确定，通常冷却时间约占整个成形周期的50%~80%，为了提高外部冷却效率可采用以下几种方法：

1) 降低冷却水温度，可采用冷冻水或低温盐水溶液，提高冷却温度梯度，吹塑制品和工艺要求吹塑模在20~50℃，故冷却水的温度不能太低，一般为5~10℃，以免影响制品表面质量；

2) 改善和增加吹塑模内冷却流道系统，提高冷却效果和冷却均匀度；

3) 吹塑模具采用传热好、强度高的铝及其合金材料制作，提高传热。

(2) 内部冷却法

利用吹塑制品的"中空"特点，通过吹胀装置（气嘴或吹气杆）向制品内部注入冷却介质，使制品的部分热量从内表面传导出。传递出热量的速度决定于下列简化的热转移方程：

$$Q = \alpha A \Delta T$$

式中，Q为从吹塑制品表面去除热量的速率；α为热量通过吹塑制品内表面膜转移的表面传热系数；A为吹塑制品内表面积；ΔT为热的塑料和内冷却介质之间的温差。

采用内部冷却法的制品冷却时间可缩短40%左右，其主要方法有以下几种。

1) 循环吹胀空气内冷却　压缩空气通过一组定时装置与阀以正常吹胀压力注入、排出吹塑成形制品，见图2.14-11。压缩空气以正常吹胀压力注入型腔内并保持一定时间，然后停止供气，并定时排出在吹塑制品内进行热交换的热量，如此循环至冷却结束，空气在型坯中形成湍流状态能缩短冷却时间约15%。

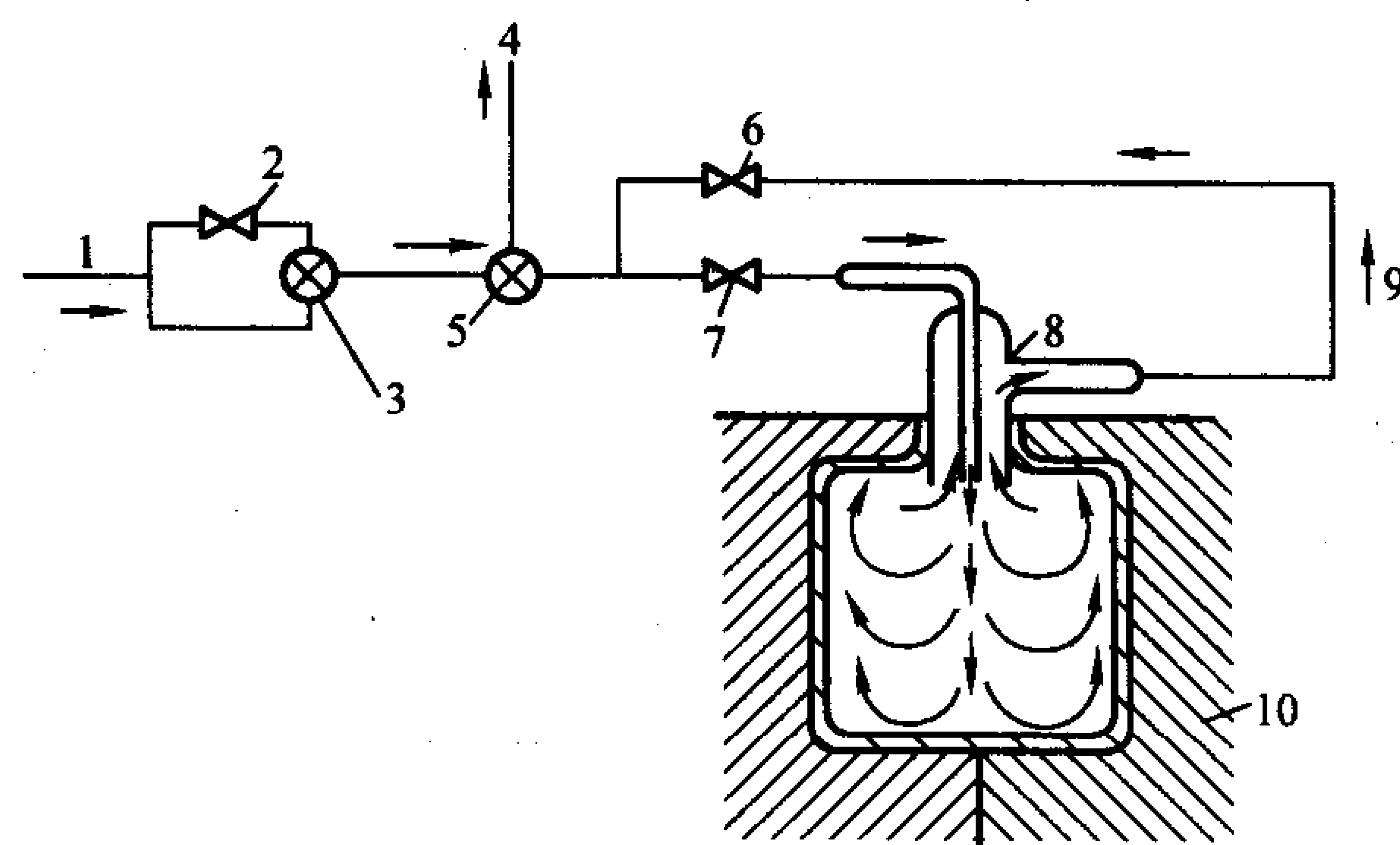


图2.14-11 采用循环吹胀空气内冷却

1—车间空气；2—针阀；3—起始吹胀用电磁阀；4—排入大气中；5—吹胀用电磁阀；6—排气阀；7—入口阀；8—进气杆；9—排气；10—模具

2) 制冷吹胀空气内冷却　制冷吹胀空气内冷却方法如图2.14-12所示，空气经制冷装置，把空气中湿气冻结在制冷热交换器表面，离开热交换器的低温（-50℃）、干燥压缩空气通过绝热装置，进入气嘴注入型坯内，在吹胀型坯的同时吸收型坯壁内热量，之后从排气阀排除。为避免型坯热

变形，可先采用较低的预吹压力（约0.45 MPa）预吹胀，然后再吹胀压力提高压力。

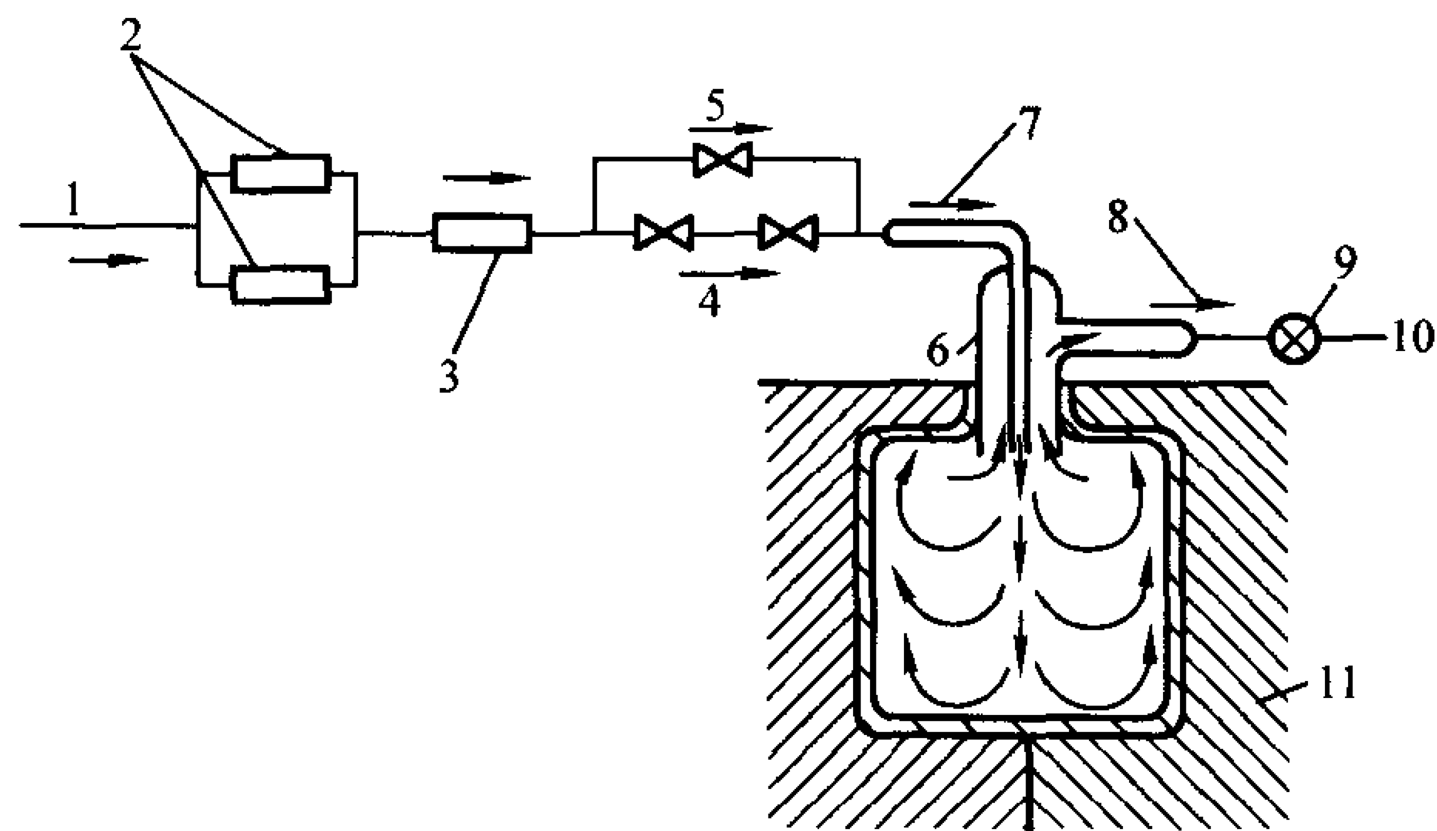


图 2.14-12　采用制冷吹胀空气内冷却

1—空气；2—热交换器；3—最终冷却器；4—0.05 MPa 减压阀；5—0.70 MPa 减压阀；6—进气杆；7—－50℃冷空气；8—热空气排出；9—排气阀；10—排入大气 6 MPa；11—模具

3）制冷空气/水混合介质冷却　制冷空气/水混合介质冷却方法如图 2.14-13 所示，首先，注入制冷干燥空气（干燥至－50℃露点）吹胀型坯，与模腔接触；同时或稍后通过混合喷嘴使雾化水与制冷气流混合，再注入制品内，形成雪花或冰珠。制冷空气/雪花混合介质连续地与制品内壁接触而溶化、汽化，快速除去制品热量。

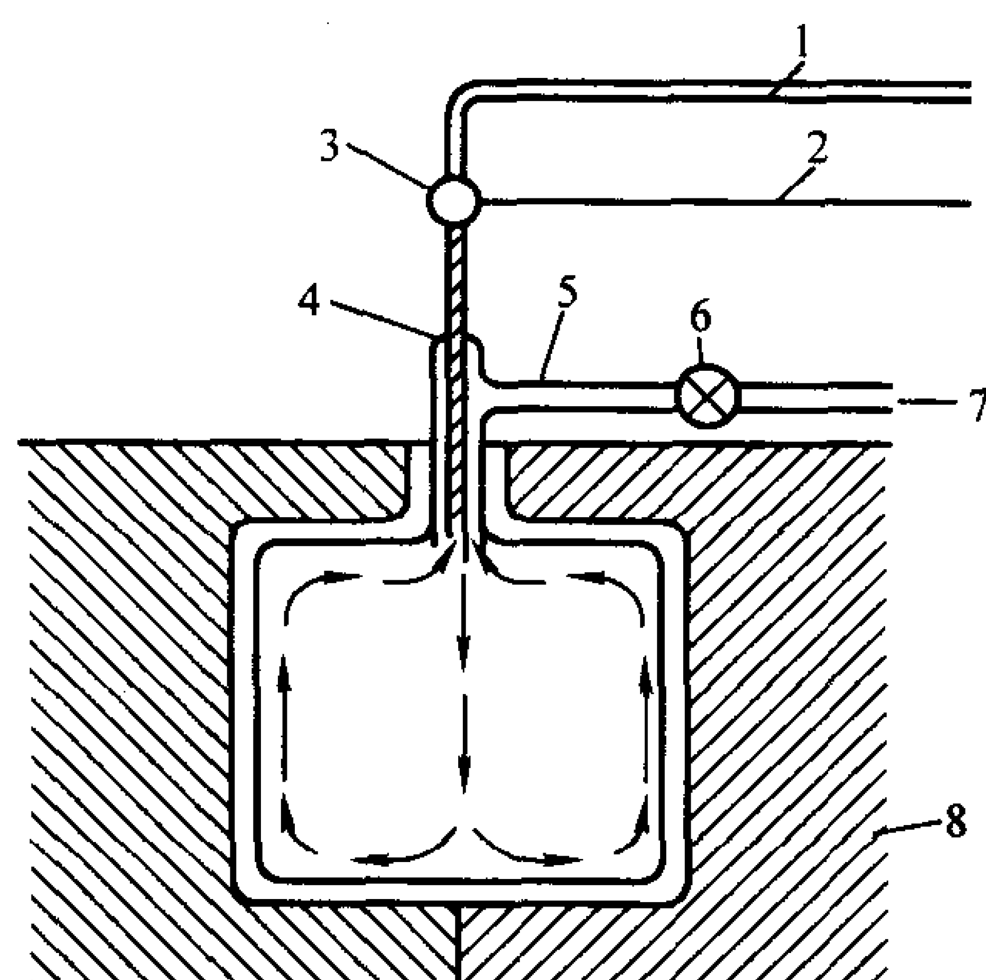


图 2.14-13　采用制冷空气/水混合介质冷却

1—制冷空气；2—雾化水；3—混合喷管；4—进气杆；5—冷空气排出；6—排气阀；7—排入大气中；8—模具

4）空气/水混合介质内冷却　空气/水混合介质内冷却方法如图 2.14-14 所示，压缩空气与水进入混合装置在精确压力控制下混合，形成饱和状态，混合介质以高压（7.5 MPa）、低温（－5℃）注入经短期时间吹胀的型坯内部后，空气绝热

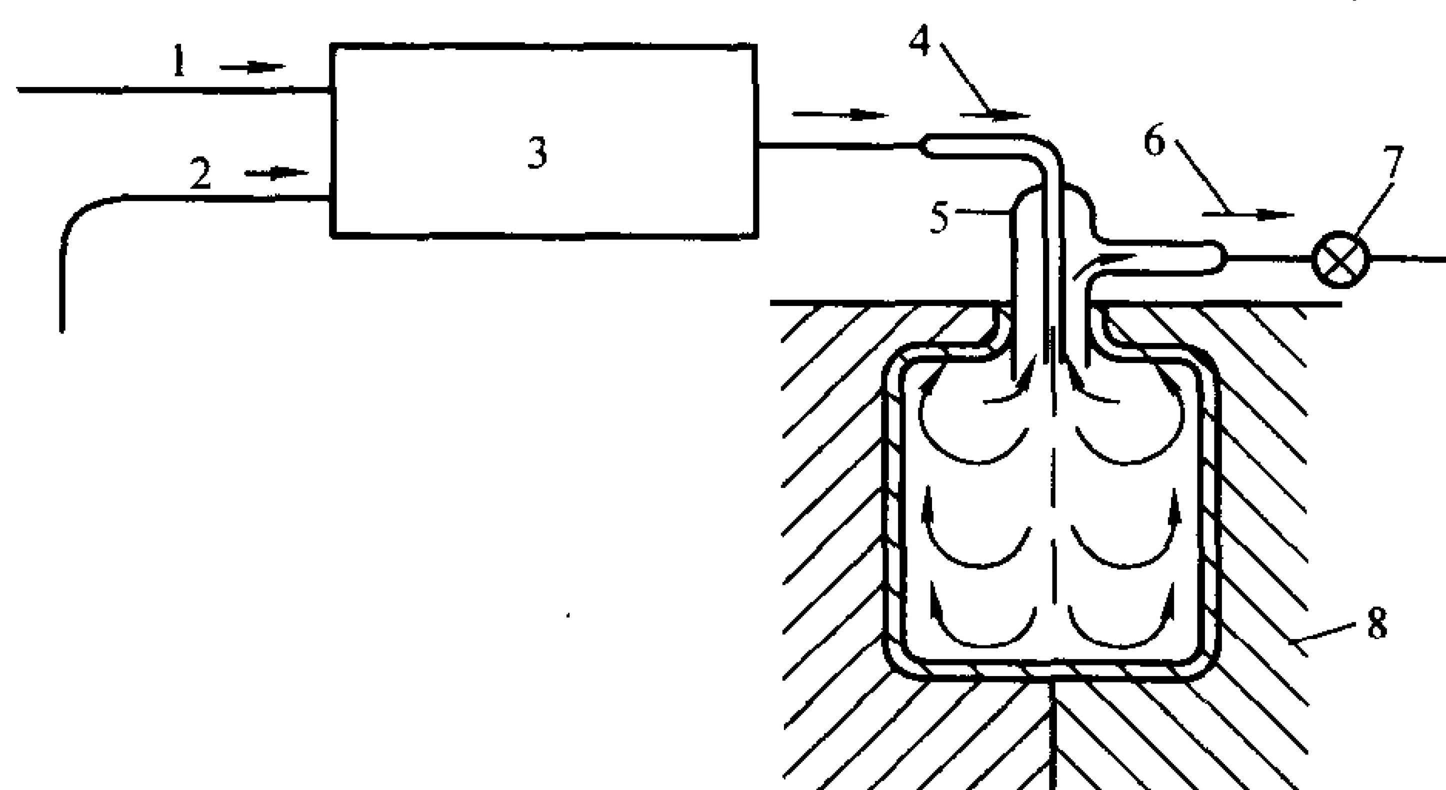


图 2.14-14　采用空气/水混合介质内冷却

1—水；2—压缩空气；3—空气/水混合物控制装置；4—高压混合介质；5—进气杆；6—蒸汽/热空气排出；7—排气阀排入大气中；8—模具

膨胀至正常的吹胀压力（0.7 MPa），通过降低空气温度（至－5℃）把水珠冷却成冰晶，冰晶与冷空气吸收制品的热量而溶化、汽化。随后进入的高压空气与水珠使蒸汽/热空气混合物通过减压阀排除。连续过程使水珠在制品内环流，快速除去制品的热量。此法具有高冷却效率，主要原因不在于水珠（其实含量较低）所带走热量，而是水珠可在制品内表面连续形成一层汽化膜，具有高的传热系数，大大地降低了从制品带走热量的阻力。不仅明显缩短冷却时间，还能改善制品的收缩均匀性及耐应力开裂性，适于厚壁制品。

5）液态 CO_2 内冷却　液态 CO_2 内冷却方法如图 2.14-15 所示。首先用压缩空气吹胀型坯，短时间后注入液态 CO_2（压力为 2 MPa，温度为－18℃）。在制品内，CO_2 绝热膨胀至正常压力（0.7 MPa）与低温（－50℃），形成由液体与气体组成的两相混合物，它们含量比为 82∶18。液态 CO_2 与制品内壁接触而吸热、汽化，然后排出。

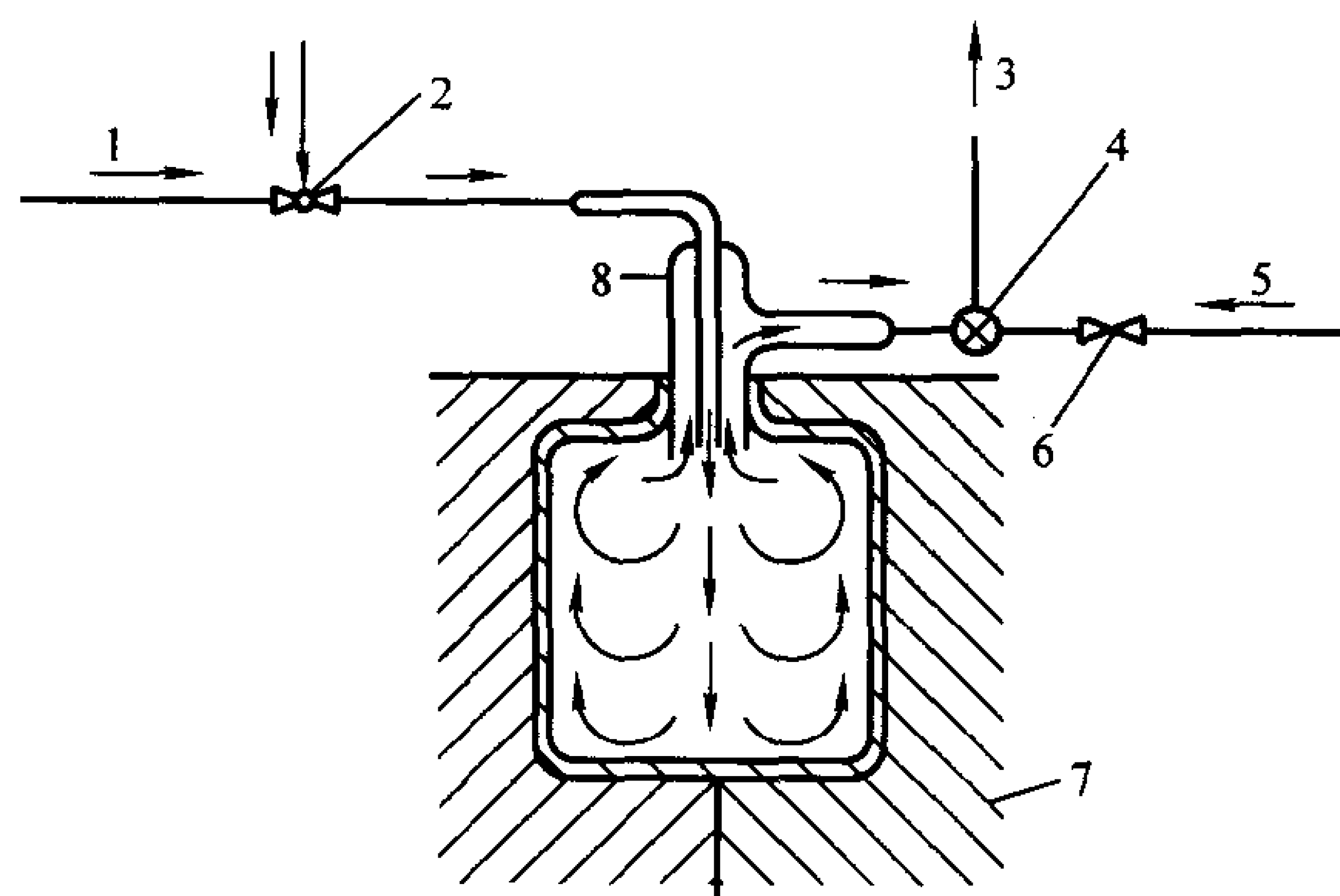


图 2.14-15　采用液态 CO_2 内冷却

1—液态 CO_2；2—电磁阀；3—排入大气中；4—三通快速排气阀；5—压缩空气；6—入口阀；7—模具；8—进气杆

通常有脉冲和连续两种注入液态 CO_2 的方式。连续注入方式比用空气缩环法减少冷却时间约 45%；比脉冲注入方式减少冷却时间约 20%。但脉冲注入可相应减少液态 CO_2 约 30%。采用液态 CO_2 作为冷却介质时，要防止制品产生的冷却冲击作用。对那些壁厚不均匀的中空制品，则要采用多个喷嘴或使喷嘴定向优先冷却的措施，以提高冷却效果。

6）液态 N_2 内冷却　液态 N_2 内冷却如图 2.14-16 所示。首先用压缩空气预吹型坯，接着注入液态 N_2，吹向制品底部，形成环流吸收制品的热量而汽化，并从 N_2 注入管与进气杆间的间隙排出。吹胀过程中新鲜液态 N_2 连续地注入制人部，由于液态 N_2 的温度很低（约－196℃），所以使制品很快冷却定型，大大减少制品的冷却时间达 50%，对制品性能（侧壁密度、耐环境应力开裂、耐堆叠性）影响较小。

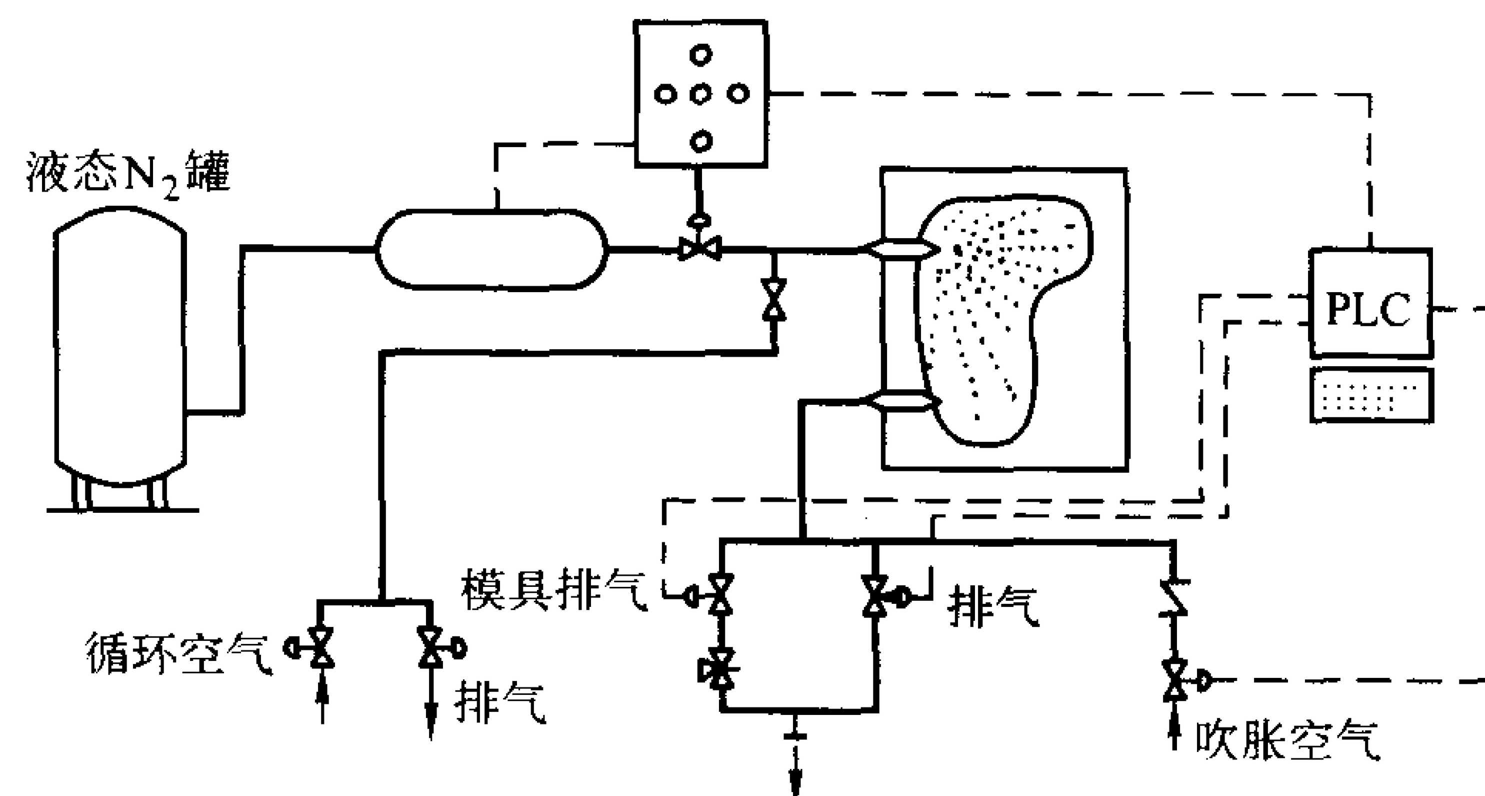


图 2.14-16　采用液态 N_2 内冷却

采用液态 N_2 内冷法，需具备以下条件才能充分发挥其优势，降低成本并保证产品质量：①备有高效的注塑型坯，以保证生产效率提高 30%～50%；②液态 N_2 来源容易，价格低；③具有最佳的模具冷却系统；④采用三班制生产，使冷却法的效率能充分发挥。

(3) 离模后冷却法

制品在保持不形变的前提下，在较高温度下尽快将制品从模具中取出，进行离模后冷却，可以大大缩短生产周期。离模后冷却将热制品置于专用定型装置中，向制品内通入一定压力的压缩空气，以带走热量；或用冷空气喷管，产生涡流随着压缩空气（0.5～0.7 MPa）进入的机械能用于使热量从空气的一部分传递至另一部，从而把输入空气转变成热空气与冷空气两股气流，进行冷却。

2.7 吹塑模具模腔排气

吹塑过程中，当压缩空气吹胀型坯使它紧贴模腔时，型坯外壁与模腔间的空气需大量排除，由于吹胀时型坯内压较低（约 0.5 MPa），可能有一部分还会残留在模腔内，产生排气不良。最常见的后果是制品表面起"橘皮"，几乎在中空制品的表面都有可能出现，甚至在平整面上也时有发生，而大多数出现在模腔的凹陷、波沟及转角等处。要改善吹塑时模腔排气不良的措施有以下几种。

1) 对于低密度聚乙烯，低、高密度聚乙烯混合料，聚丙烯树脂为主要原材料与容积较大的制品，可在确保制品表面均匀的前提下，使模腔表面粗化（模腔表面喷砂处理）。粗糙度为 5～14 μm，粗糙度平均值 0.6～2.0 μm，以利于排气。

2) 吹塑模具设计时应使模具合模而构成空气逸出的正常通道。使逸出空气的阻力尽可能小；此外可在对开模瓣膜的夹断口外开增设排气槽，排气槽必须从模腔引出，经过尽可能短的距离汇合到大截面的排气通道中，开设排气槽要确保中空制品表面不要受干扰，不留痕迹。它取决于树脂的性能、种类、制品大小及壁厚、吹胀压力等因素，一般下列模深不致给制品留下干扰痕迹。分模面上排气槽的开设，可参见图 2.14-17。排气槽深度的推荐尺寸见表 2.14-15。

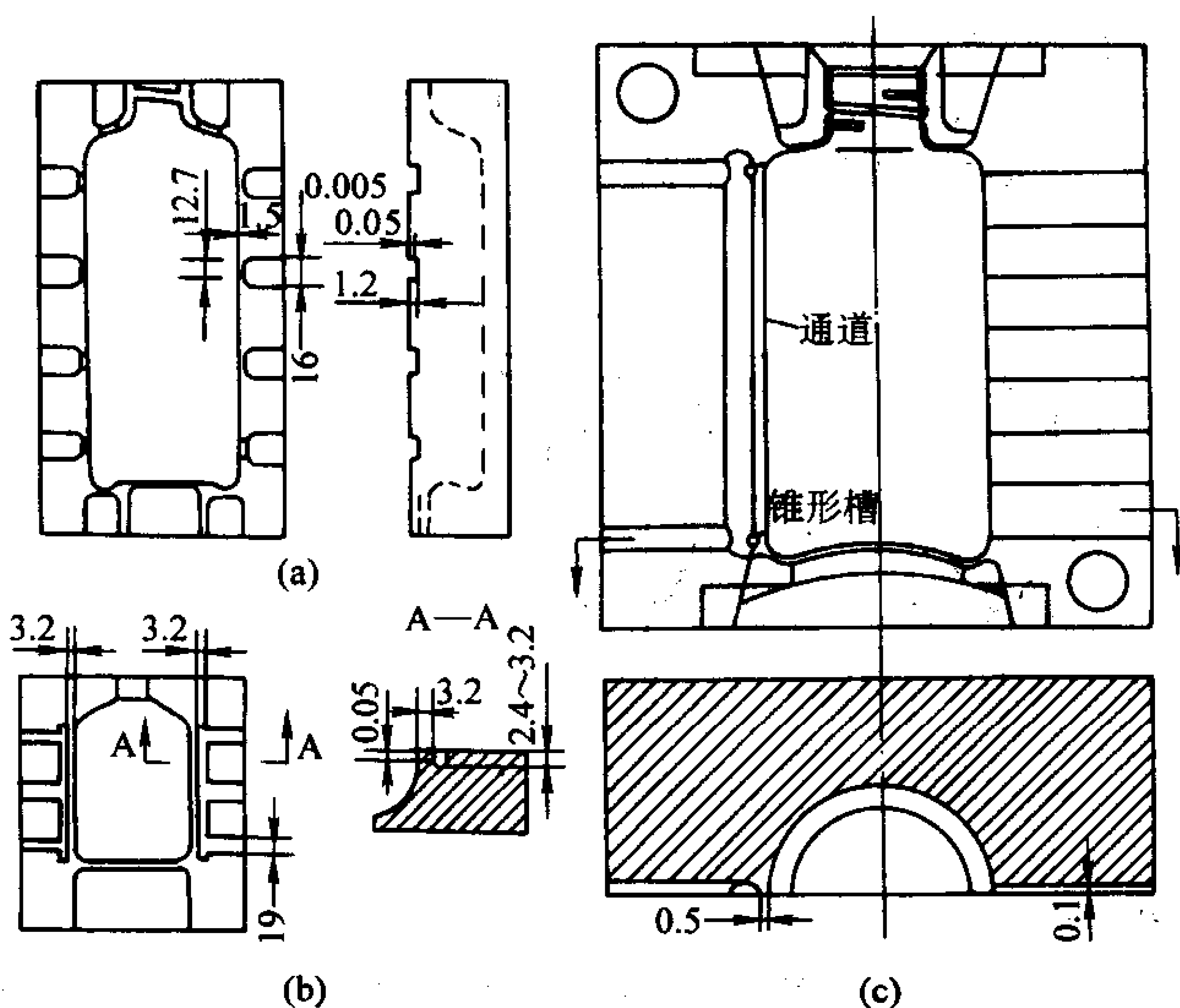


图 2.14-17　分模面上开设排气槽

(a) 分模面上开设多处排气槽；(b) 分模面上开设△形排气槽；(c) 分模面上肩部与底部开设锥形排气槽；单位：mm

3) 对于某些型坯尺寸接近或超过模腔尺寸，吹胀比小的特殊吹塑制品，空气从模具分型而逸出的正常通道阻塞，甚至完全封住的情况下，排气通道必须直接设在模腔内，需加特殊的排气装置，其方法较多，要因地设置。模具一般可利用几个部件或镶块组成的模腔、排气槽可开设在连接处，与开在模具合模面一样，为空气提供较大的逸出通道；也可以采用薄片（见图 2.14-18）、同心管或同心套（见图 2.14-19）、棒式镶块排气（见图 2.14-20）等进行大面积排气。

表 2.14-15　制品容积与排气槽尺寸（推荐尺寸）

中空容器/L	排气槽深/mm	排气槽宽/mm
5	0.01～0.02	<5
5～10	0.02～0.03	5～8
10～30	0.03～0.04	8～10
30～100	0.15～0.3	>15

薄片及筒（套）排气往往会给吹塑制品留下痕迹，因此只适用于痕迹无关紧要的制品或设在制品需印刷贴标的部位。

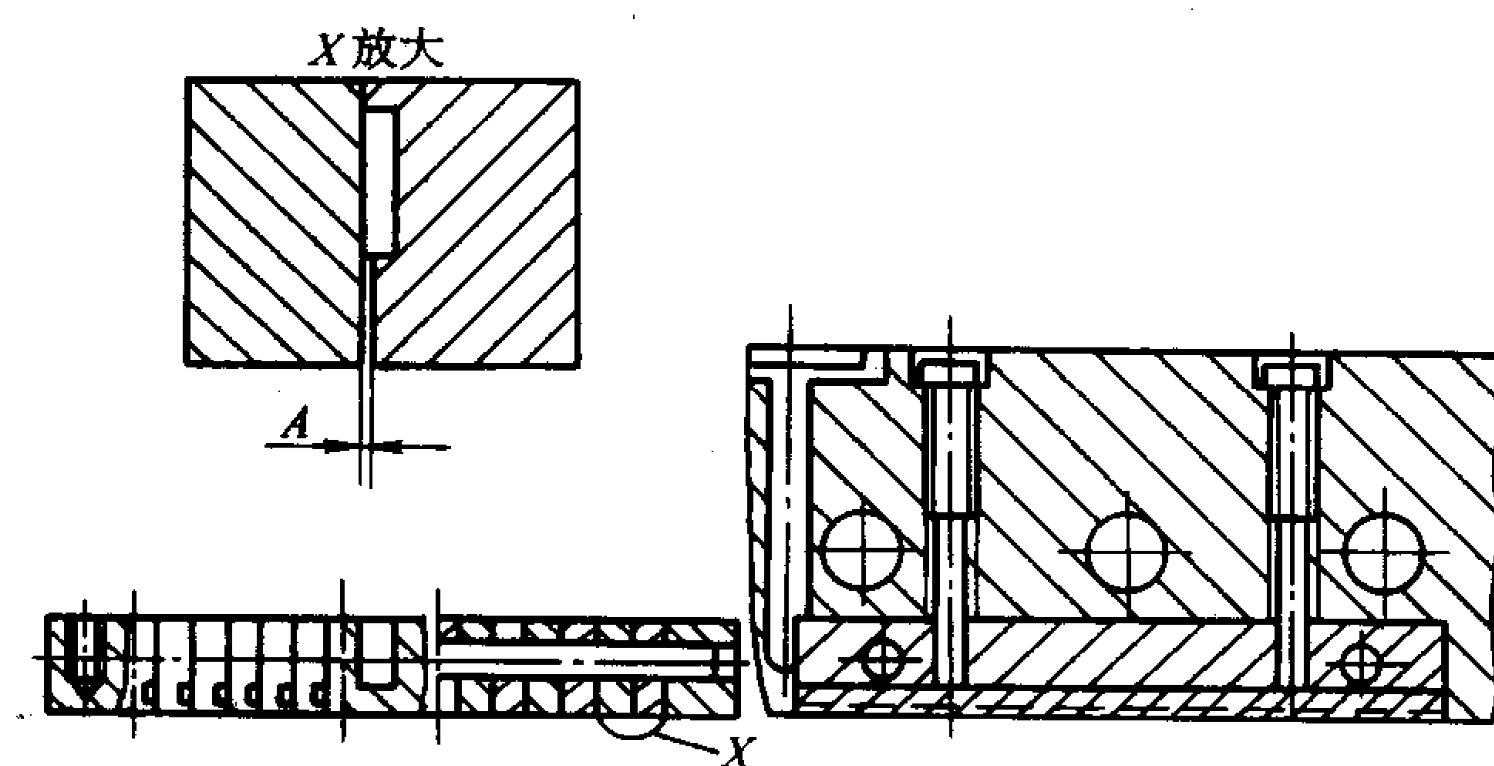


图 2.14-18　薄片排气

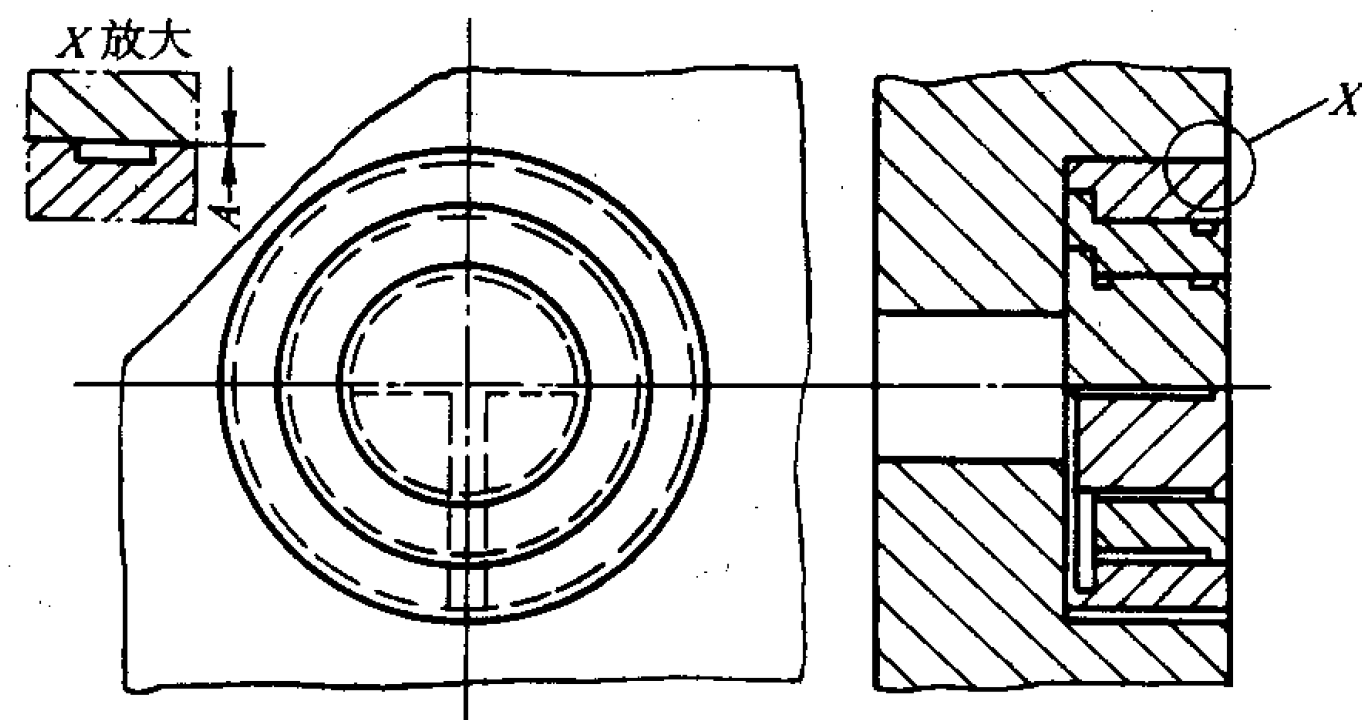


图 2.14-19　套筒排气

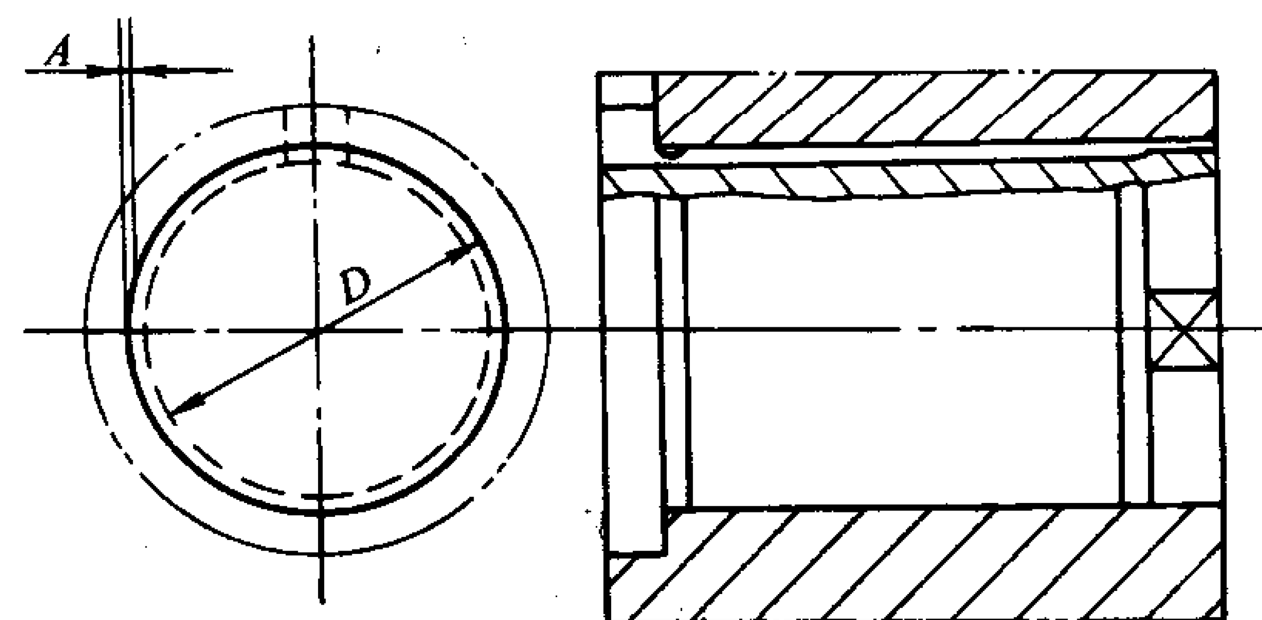


图 2.14-20　棒式镶块排气

4) 模腔内的残留空气可能汇集在局部凹膛、沟槽或有螺纹的地方，会使产品出现表面不平整或凹陷，因此模具必

须进行局部排气。模腔内可采用钻孔或特种镶块进行排气，排气孔一般为 $\phi0.1\sim1.0$ mm，加工到一定深度后应采用大直径孔汇合到大截面的排气通道，使空气逸出的阻力最小。夹入螺纹内的空气因分型线被挤进的型坯封住，空气难以逸出，可用图 2.14-21 螺纹排气方法，在与螺纹接套中心线平行、靠螺纹约 0.8 ~ 1.2 mm 处打孔（ϕA 的直径为 $\phi3$ mm），然后在螺纹上加工直径为 $\phi0.2\sim0.3$ mm 的排气孔与径向连接孔直通 $\phi3$ mm 的通道。

5）对某些特殊制品如双层壁制品，模腔内夹留空气的排出速率小于型坯吹胀速率，吹胀的型坯难以与模腔接触，在模腔内钻出小孔与抽真空系统相通，可快速抽走模腔内夹留空气，使型腔与模腔紧密贴合。如图 2.14-22。所采用的吹塑过程先成形内胆，见图 2.14-22a，48 h 内，套入定位杆，然后在内胆外成形外型坯。合模抽真空使外型坯贴紧模腔，并冷却，见图 2.14-22b。

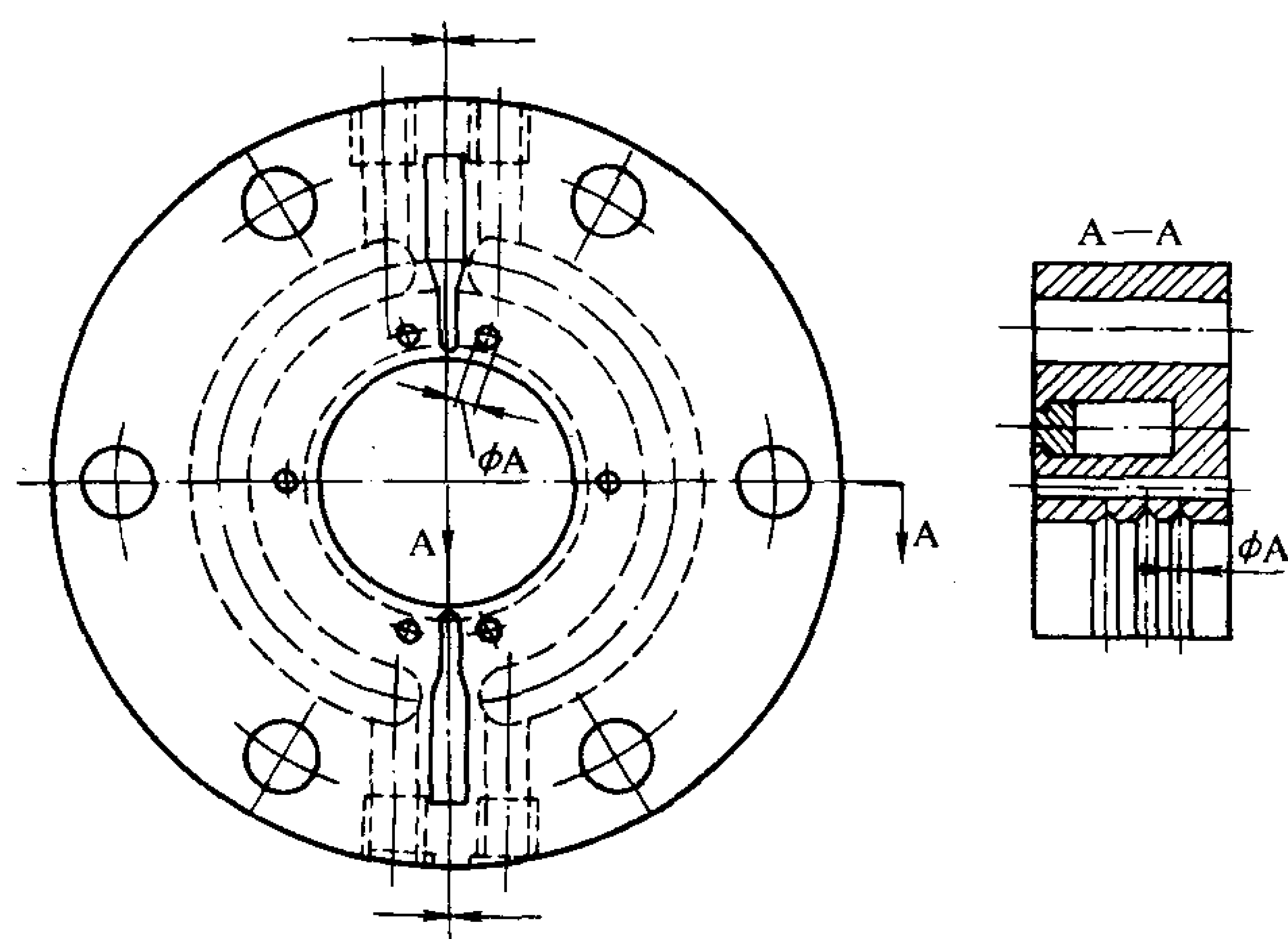


图 2.14-21 螺纹中小孔排气

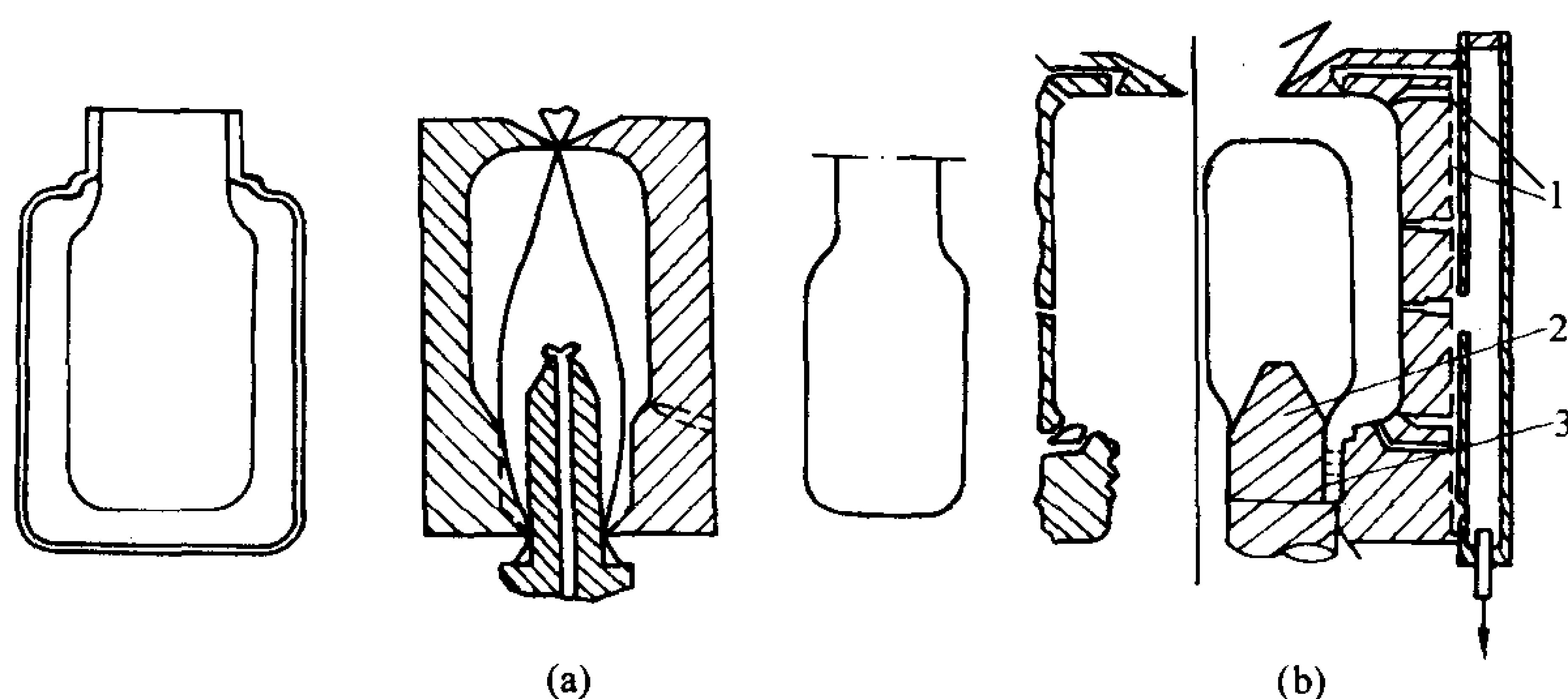


图 2.14-22 双壁容器及吹塑过程中的排气

3 挤出吹塑

3.1 挤出吹塑工艺

先由挤出机挤出成管状型坯（或通过储料缸注压型环），尔后趁热将型坯夹入吹塑模具的瓣合膜中。通过压缩空气进行吹胀使管状型坯扩张紧贴模腔，在一定压力下，充分冷却定型，开模取出产品（见图 2.14-23）。

1）管坯形成 挤出机挤出管状型坯，垂挂在机头下方预先分开的模具型坯之中。

2）合模 当垂挂的型坯达到一定要求长度时，立即合模，依靠模具的切断口将型坯切入型腔。

3）吹塑 由模具分型面中的吹气孔导入压缩空气，使型坯吹胀紧贴模腔内壁。

4）冷却定型 保持充分压力和时间，使制品在型腔中冷却定型后，开模取出产品。

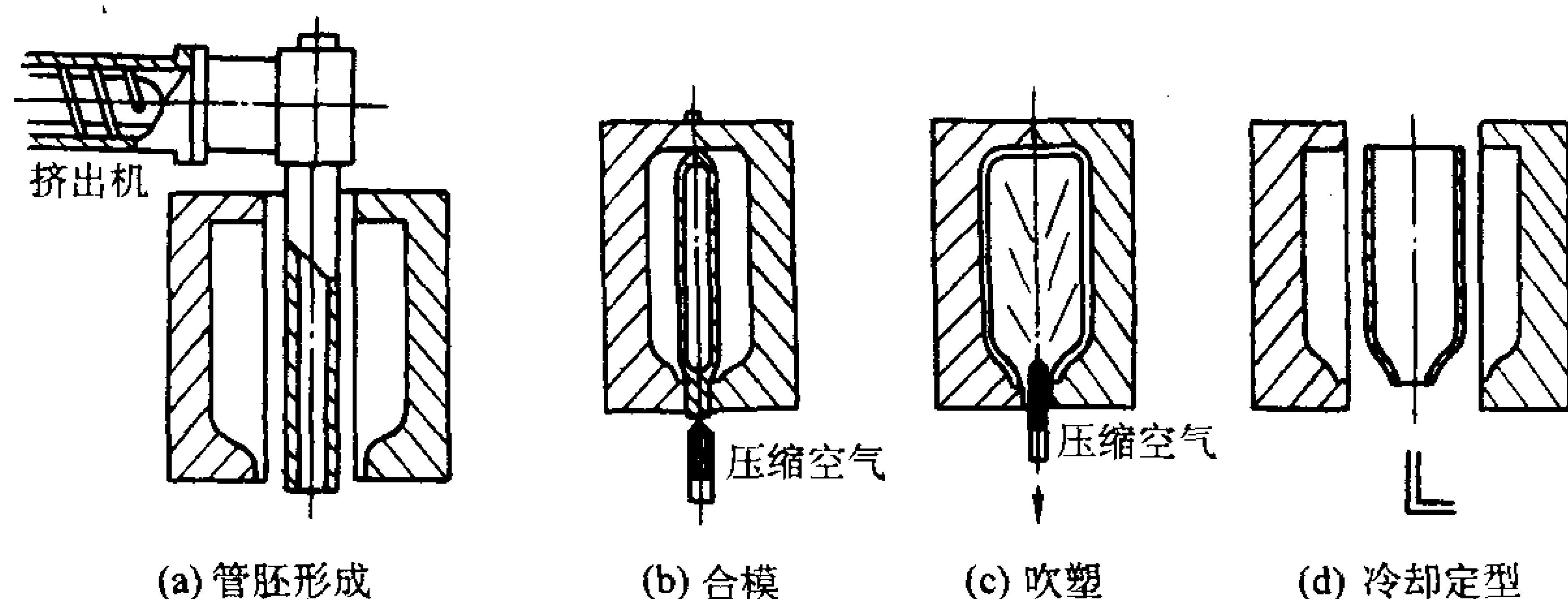


图 2.14-23 挤出吹塑工艺过程

（1）挤出吹塑成形方式

挤出吹塑成形通常采用热坯法一次成形，多用于聚乙烯和聚氯乙烯加工。根据挤出管状型坯的形成方式分为连续挤出和间歇挤出，直接挤出和通过储料缸注压（见表 2.14-16）等多种形式；按吹胀的气嘴大小和位置又分上、下、侧吹及吹杆和吹针等方式（见表 2.14-17）。

（2）挤出机头与型坯

挤出吹塑型坯都是由挤出机将树脂塑化，通过挤出机头形成的。无论是直接挤出或通过储料缸注压，都要求管状型坯强度好、表面光滑、厚度均匀、无熔接痕等。除了选用树脂的种类和挤出工艺条件的影响外，往往由于机头的设计问题出现机头内部熔体压力不平衡（$\Delta P_1\neq\Delta P_2$）（见图 2.14-24），造成树脂熔体不规整的流动状态（见图 2.14-25），产生制品表面“鲨鱼皮”状及厚度不均匀等现象，为此应使树

表 2.14-16 挤出吹塑成形方式和种类

成形方式	种 类
间隙挤出	单一吹塑模具
	多副吹塑模移至型坯处
连续挤出（转换出料）	两副吹塑模具——单型坯
	多副吹塑模具——多型坯
连续挤出（递送型坯）	型坯水平或垂直递送至吹塑模具
连续挤出（采用储料缸）	单层或多层，单模或多模
连续挤出（采用柱塞螺杆）	单层或多层，单模或多模
连续挤出（移动模具）	垂直或水平移动
	倾斜移动或交替移动
	转台水平分度移动或垂直分度移动
	转台水平连续旋转或垂直连续旋转

脂熔体在机头内部压力趋于平衡。

对于简单的直接挤出型坯的环形通道机头，按一般要求（见图 2.14-26）。若不能达到模口料流均衡，就应对流道进行调整或修正（见图 2.14-27）。调整芯棒位置使树脂熔体通过环形通道进入机头，其中使用部分料流进入一个较大的出口通道，熔体压力趋于平衡；或改变树脂熔体进入机头的通道（支管式）达到节流作用（见图 2.14-28）；或在模套上增加可挠性弹性环模套进行调节，同样控制料流（见图 2.14-29）。

表 2.14-17 挤出吹塑成形的吹胀方式

吹胀方式	适用范围
上吹	适合较简单的形状，对气口尺寸要求不严格的吹塑制品
下吹	适合各种容器，可选择单吹头、多吹头、针吹等，并可配合自动封口拉伸、旋转装置等，使用范围最广
侧吹	适用于无口的中空吹塑制品
针吹	适用小型中空吹塑制品
多针吹	适用大型复杂制品

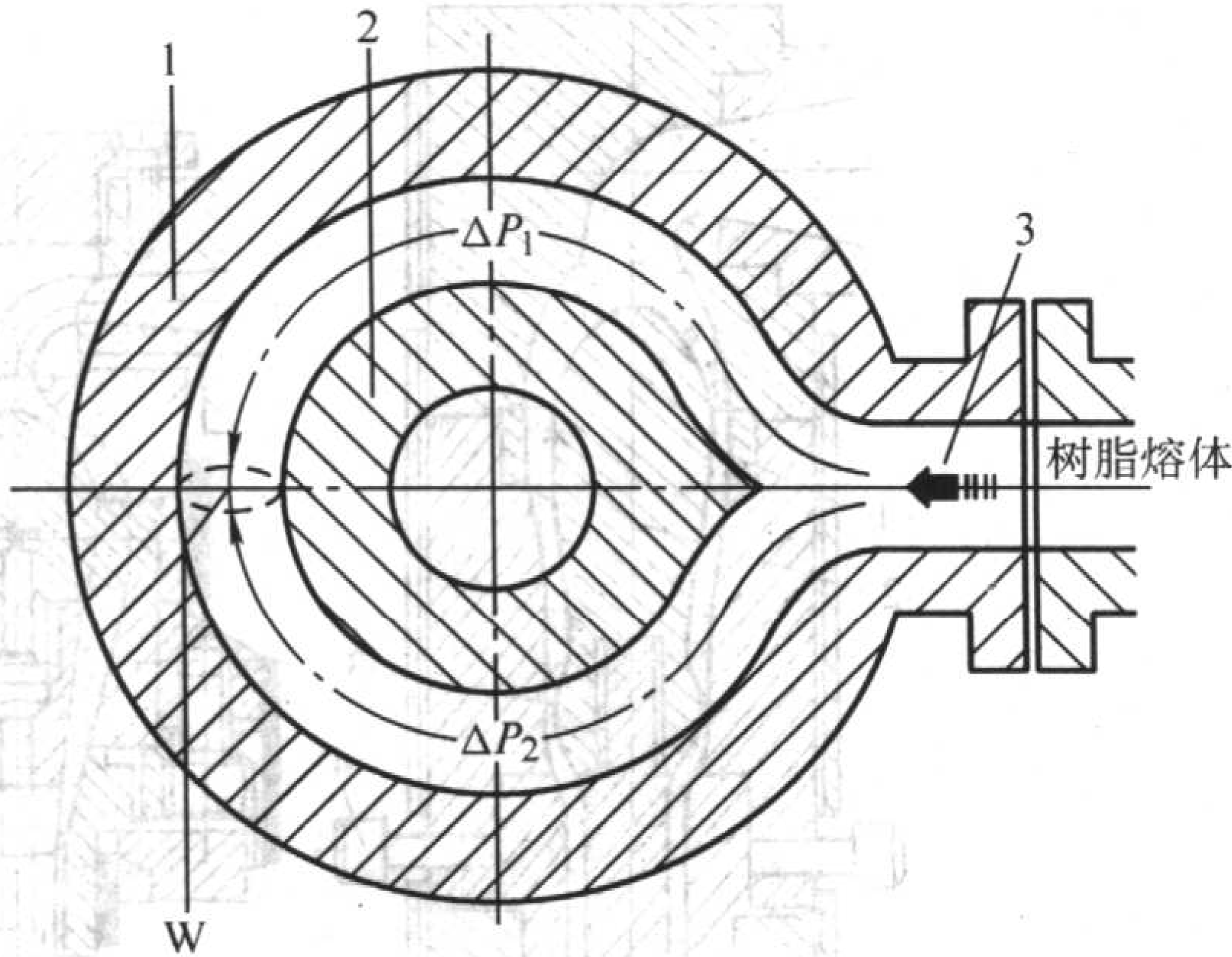


图 2.14-24 树脂熔体沿半圆形径向通道压力状态
1—机头外套；2—机头芯模；3—树脂熔体料流；W—树脂熔体料流汇合处

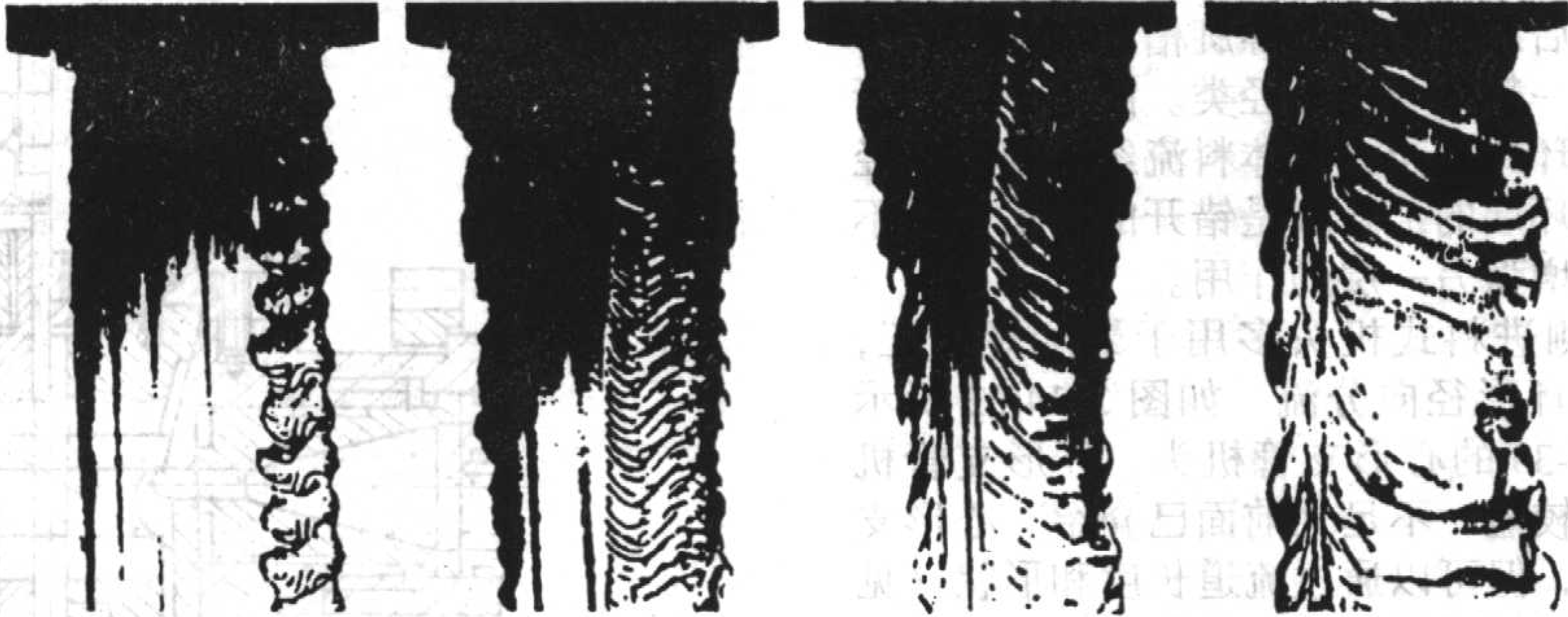


图 2.14-25 树脂熔体因压力不平衡引起的各种不规整型坯

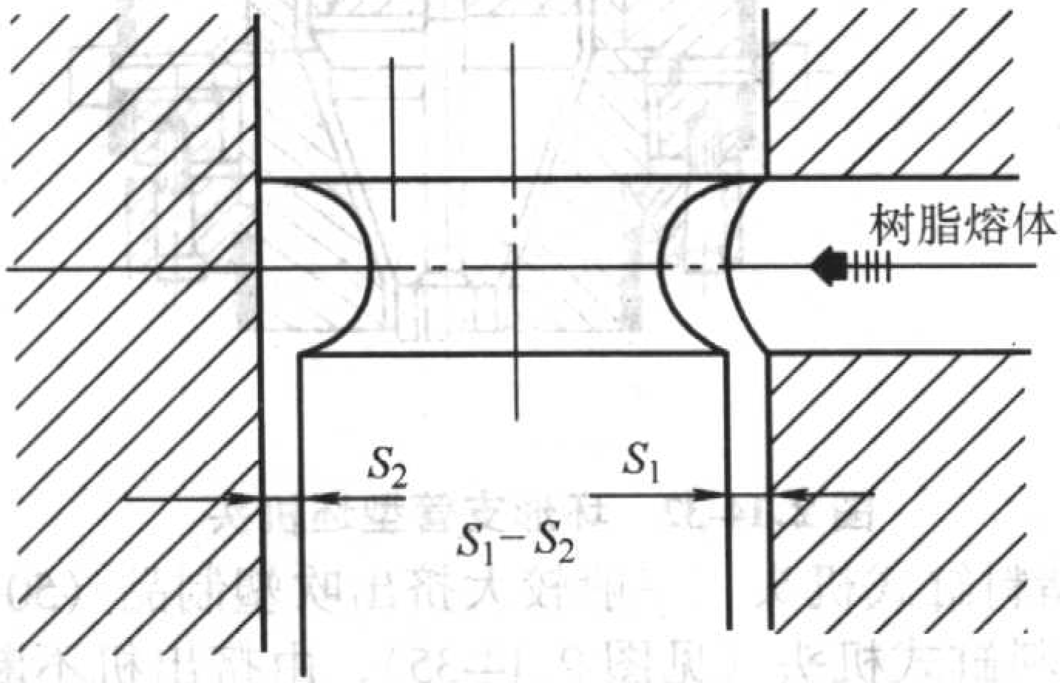


图 2.14-26 环形机头，树脂熔体进入一个较大的环形径向通道，再分流进入同样宽度（$S_1=S_2$）的出口通道

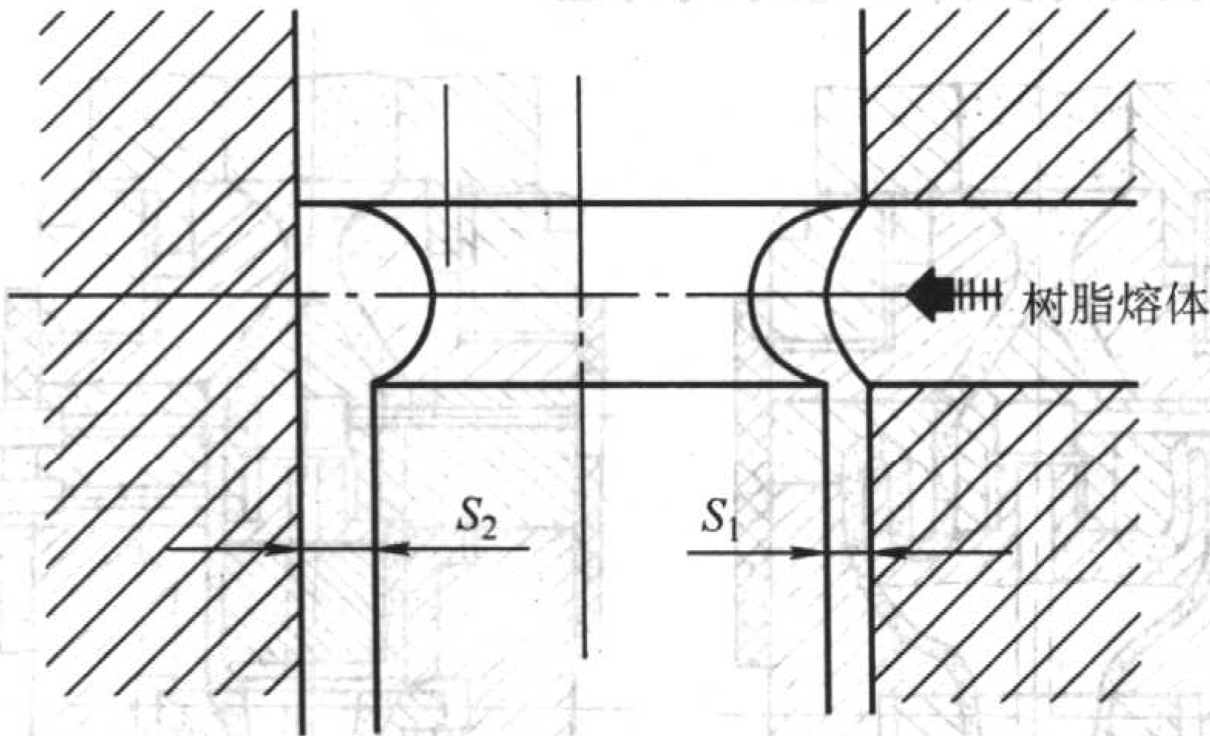


图 2.14-27 环形机头，树脂熔体进入径向通道后，料流分别进入宽度不同的出口通道（$S_2>S_1$）

除料流不均外，还会产生树脂熔体熔接不良（见图 2.14-24，W 处）。使制品表面出现熔接痕，同时强度降低。为此机头设计极其重要，可采用以下方法。

1）中心进料式机头 中心进料式机头如图 2.14-30 所示，它采用支架（鱼雷体）将树脂熔体分流后再重新汇合。这种机头流道短，料流均匀，型坯径向壁厚易控制，熔体降解小，多数用于热敏树脂加工。但这种机头熔体料流经支架后形成的汇合线，会降低制品强度，尤其是薄壁制品，为了提高熔体强度，可增加树脂熔体在机头内的保留时间。如图 2.14-31a 在支架后端增设 U 形流道，除延长熔体保留时间外，同时也提高机头的压力，改善熔体流及型坯径向壁厚均

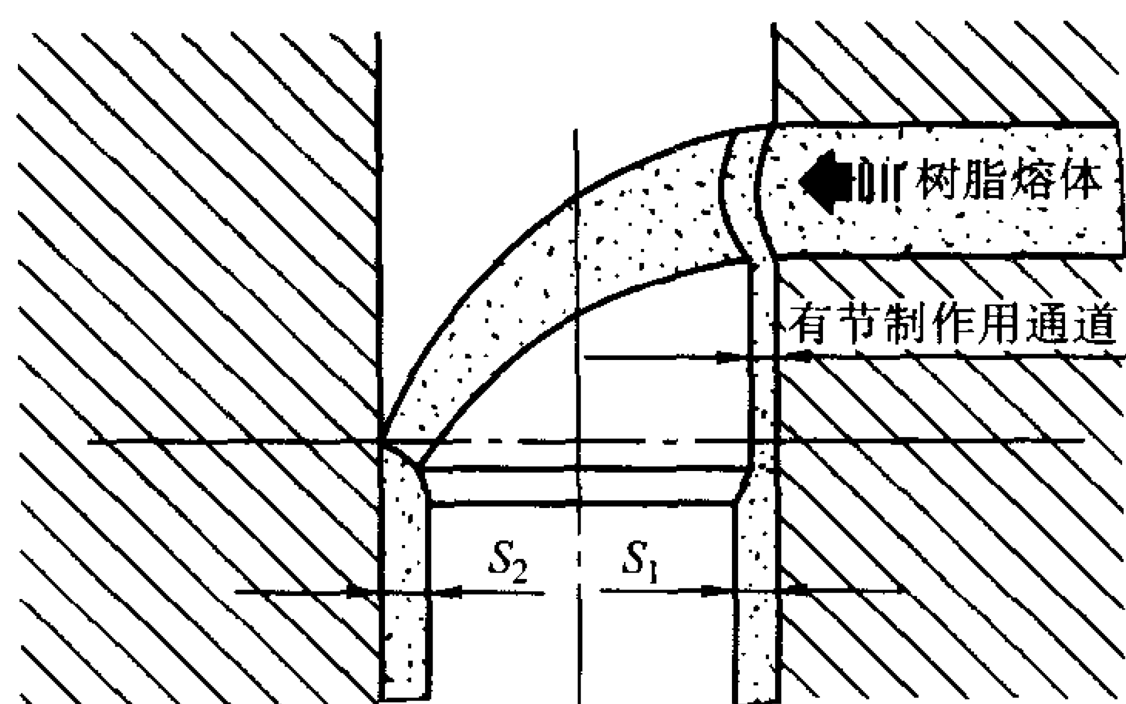


图 2.14-28 支管机头，树脂熔体通过芯棒上支管通道，经节制后，再进入同样宽度的出口通道（$S_1=S_2$）

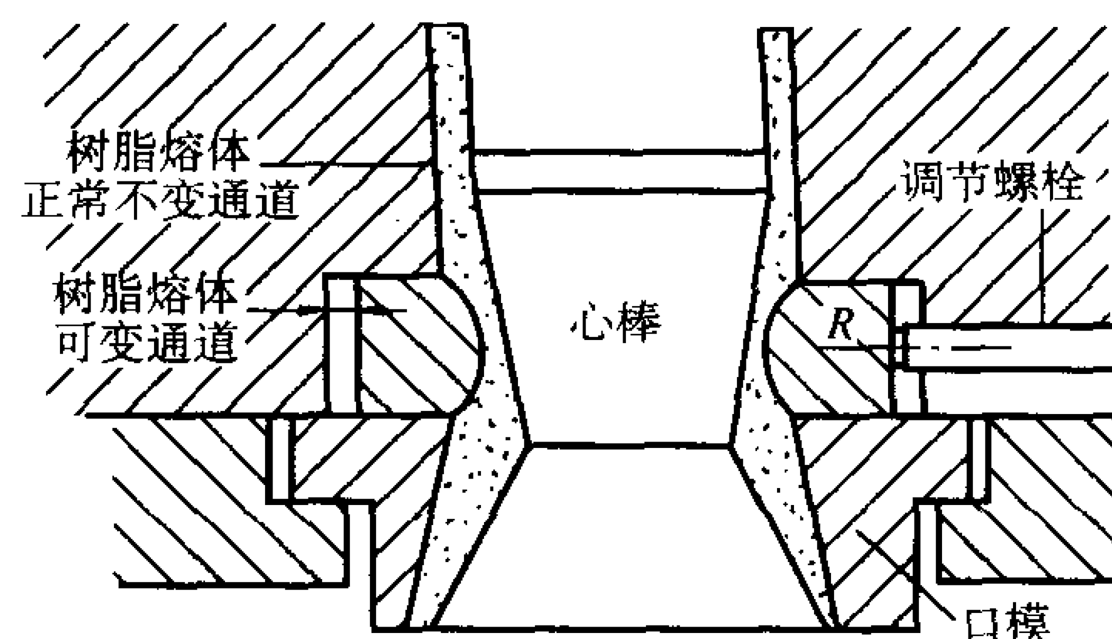


图 2.14-29 带有可挠性弹性环的可调节式机头

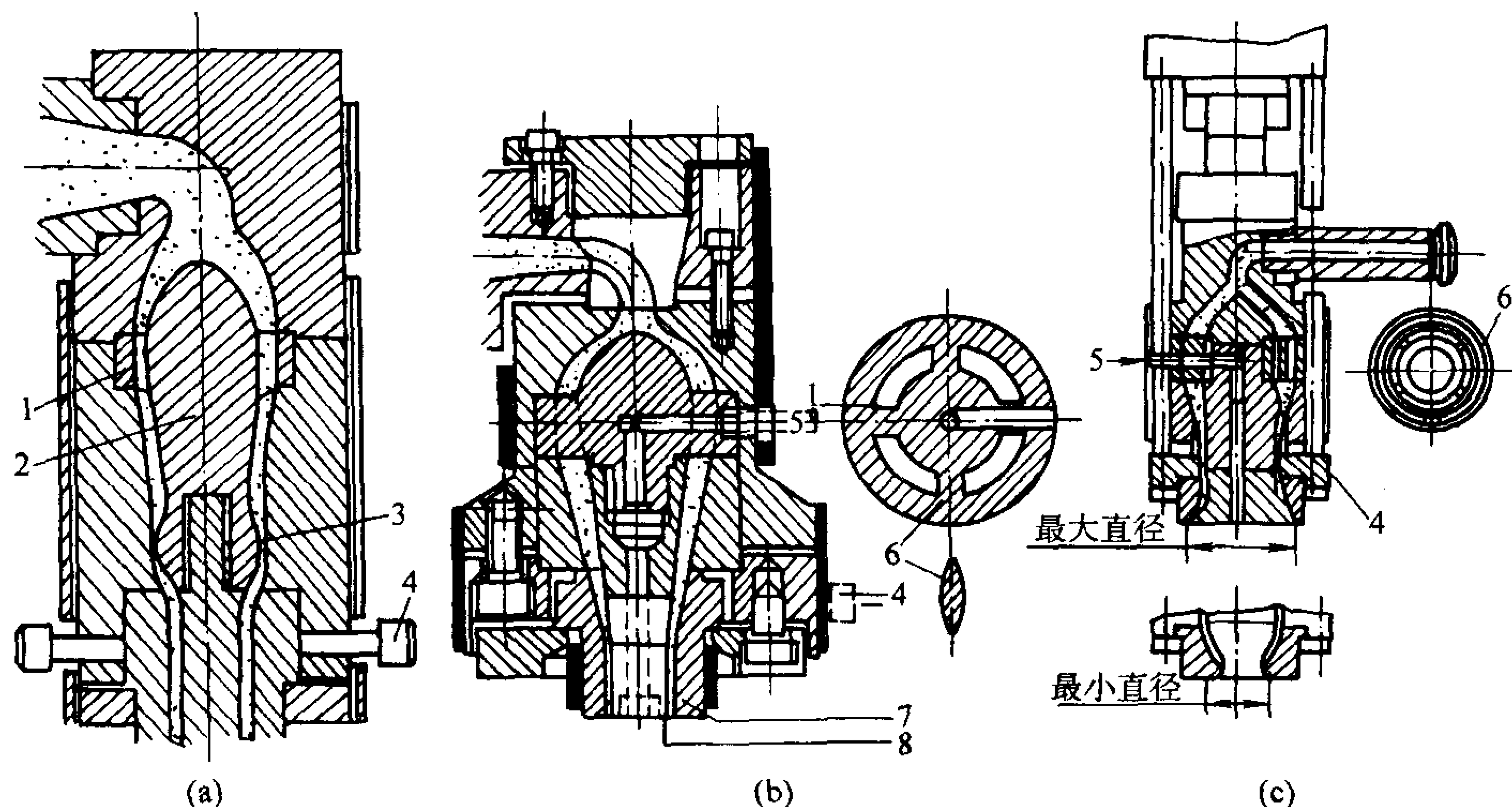


图 2.14-30 中心进料式型胚机头

1—支架；2—分流体；3—节流；4—调节螺钉；5—压缩空气入口；6—分流筋；7—口模；8—双环式机架

匀性，图 2.14-31b 在支架后芯棒上开设螺旋槽，对熔体进行混炼，但流动阻力较大，一般用于聚烯烃类。图 2.14-31c 所示的分流肋相互错位的双环式支架，熔体料流经支架时在径向被分成内外两环层，该环层的汇合线是错开的，汇合线不穿过整个型坯壁，起一层增强另一层的作用。

2）侧进料式机头 侧进料式机头多用于聚烯烃加工，熔体侧向进料，经支管或环形径向分流。如图 2.14-32 所示的环形支管机头和图 2.14-33 的心形支管机头。环形支管机头结构简单、紧凑，流道较短，不足处前面已介绍。心形支管机头结构复杂，流道长，但可以通过流道长度和形状（见图 2.14-34）来调节和补偿树脂熔体压力差异，保证熔体的均匀流动，提高型坯壁厚均匀性。

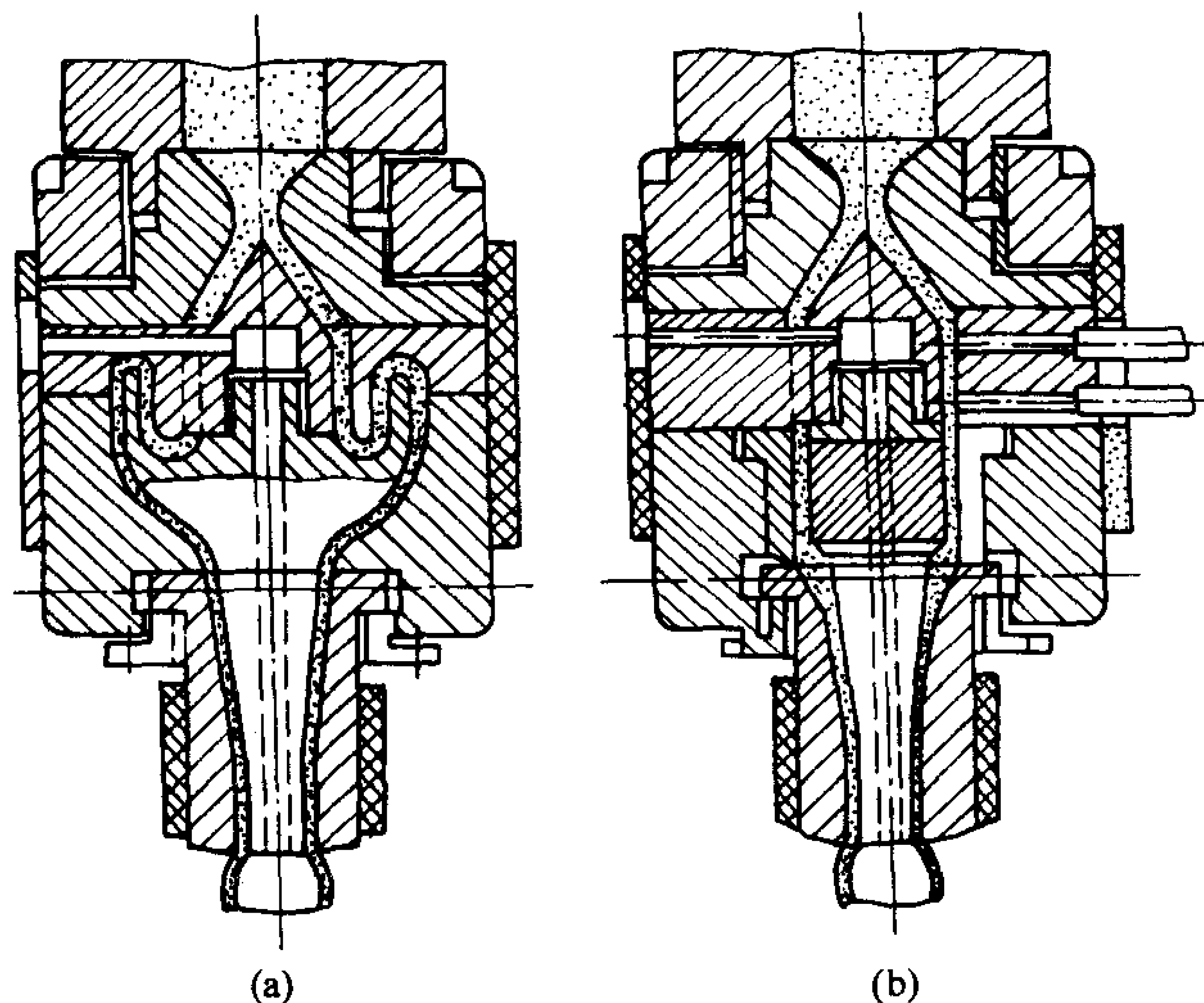


图 2.14-31 可提高熔体熔接痕的中心进料式机头

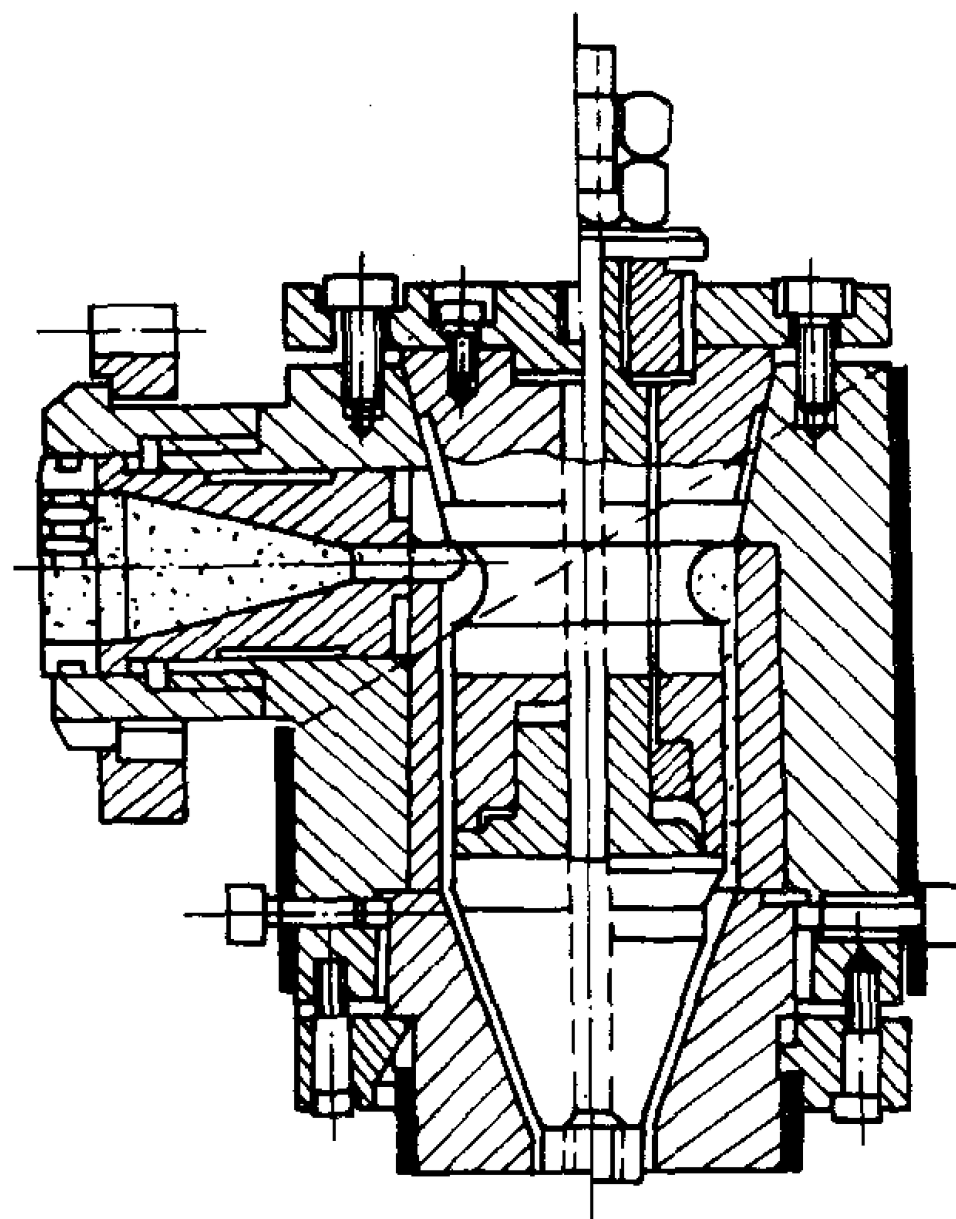


图 2.14-32 环形支管型坯机头

3）储料缸式机头 一般较大挤出吹塑制品（50 L 以上）均采用储料缸式机头（见图 2.14-35），由挤出机不断地向储料缸供给树脂熔体，保证熔体“先进先出”。熔体在机头内松弛时间长，活塞下压受到的剪切作用时间短，分子定向与膨胀较小，为了减少和克服熔接痕，储料缸芯棒多数应采用熔体交叉流动法，采用流线型 FIFO 流道。如图 2.14-36a 所示，树脂熔体在两半阀处分开（A—A），在两心形曲面进行180°搭接。熔体进入储料缸形成均匀型坯（B—B），机头中没有支架，料流不受干扰，直接在口模上储料。这样推出流道是直接的、短、阻力小。同时也便于采用型坯程序控制器

调节型坯厚度。也可采用图 2.14-36b 或图 2.14-36c 的储料缸中心进料型坯机头。

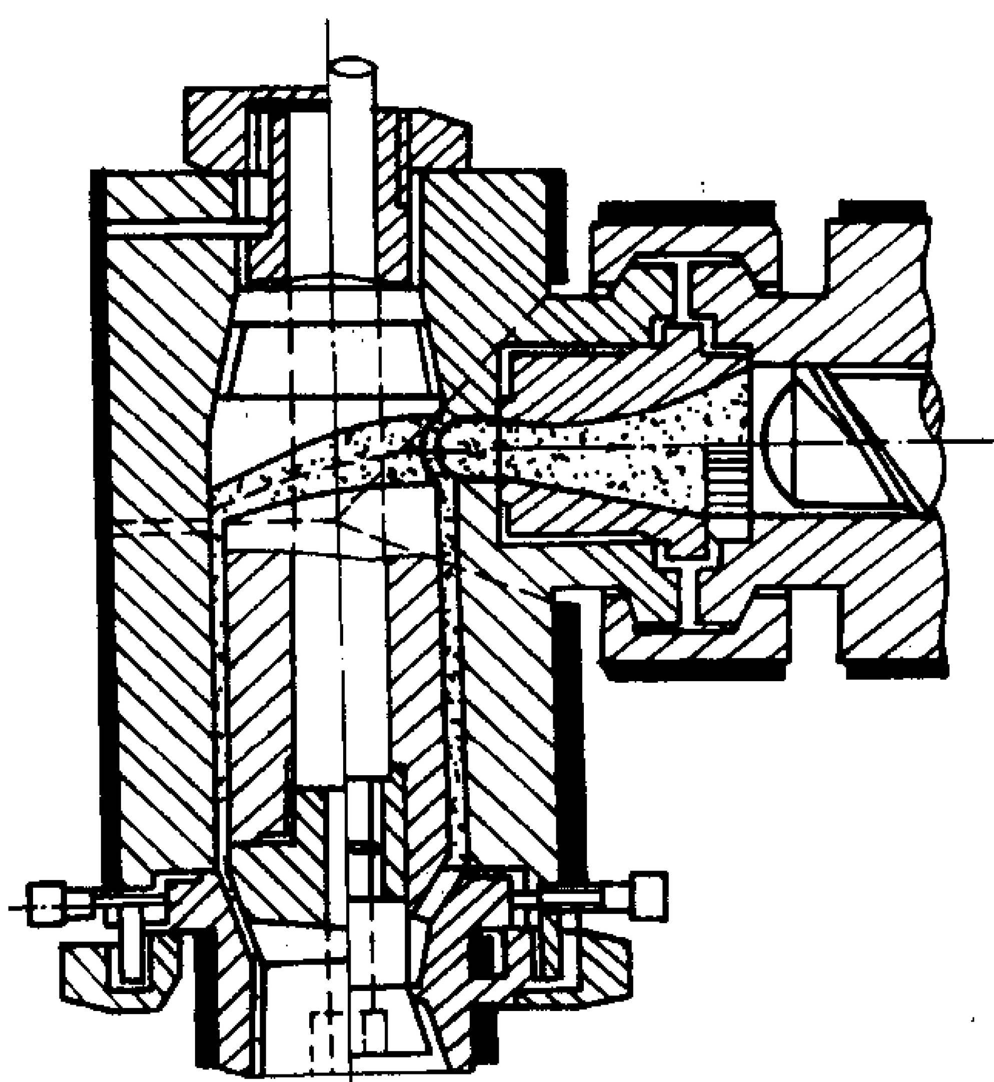


图 2.14-33 心形支管型坯机头

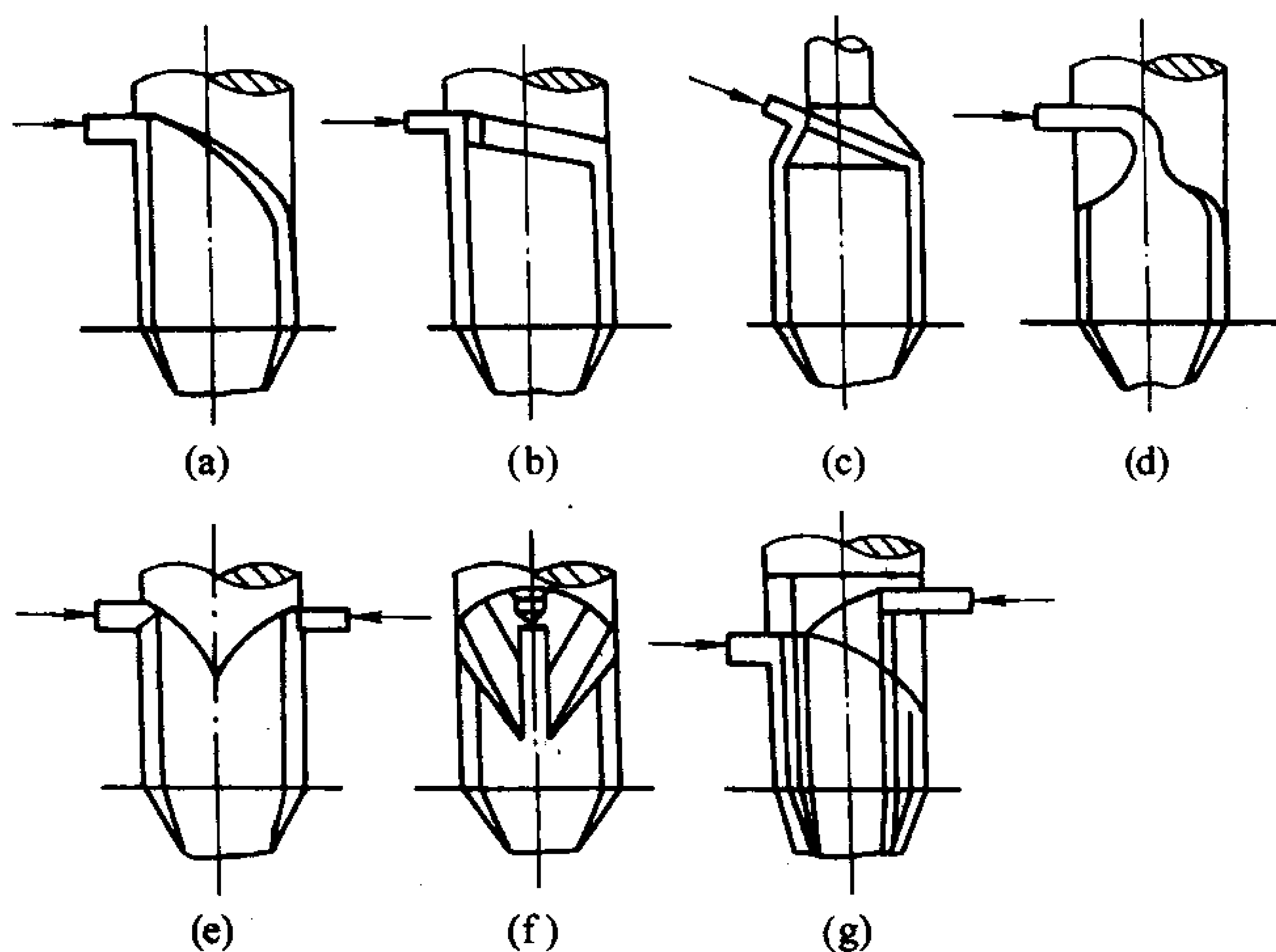


图 2.14-34 各种形式的心形支管芯棒

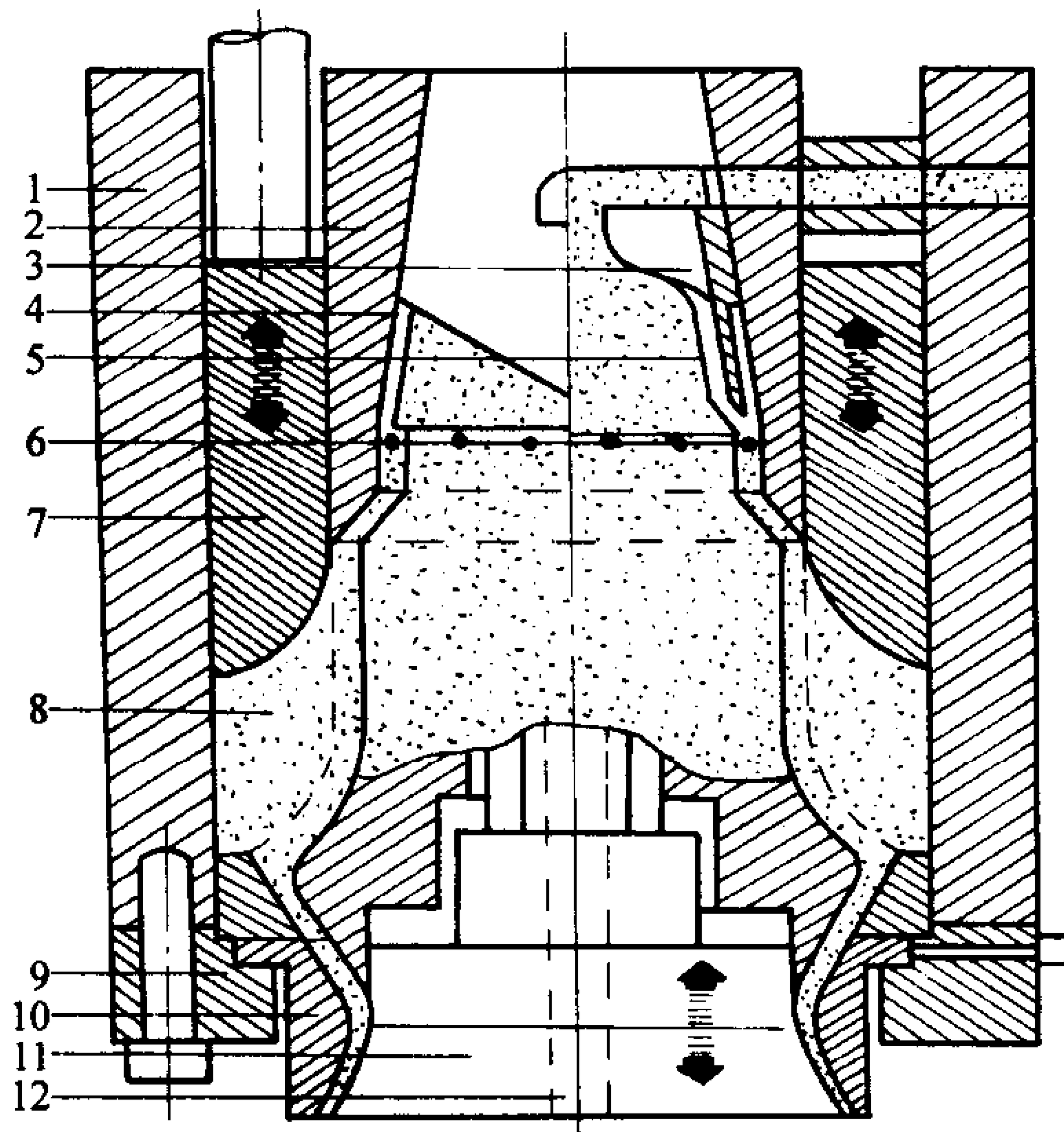


图 2.14-35 储料缸式机头

1—机头外套；2—机头内套；3—模芯组合件（Ⅰ）；4—模芯组合件（Ⅱ）；5—主模芯；6—熔体通道；7—压料活塞；8—熔融树脂；9—口模压紧环；10—口模；11—模、模芯连杆；12—口模调节螺钉

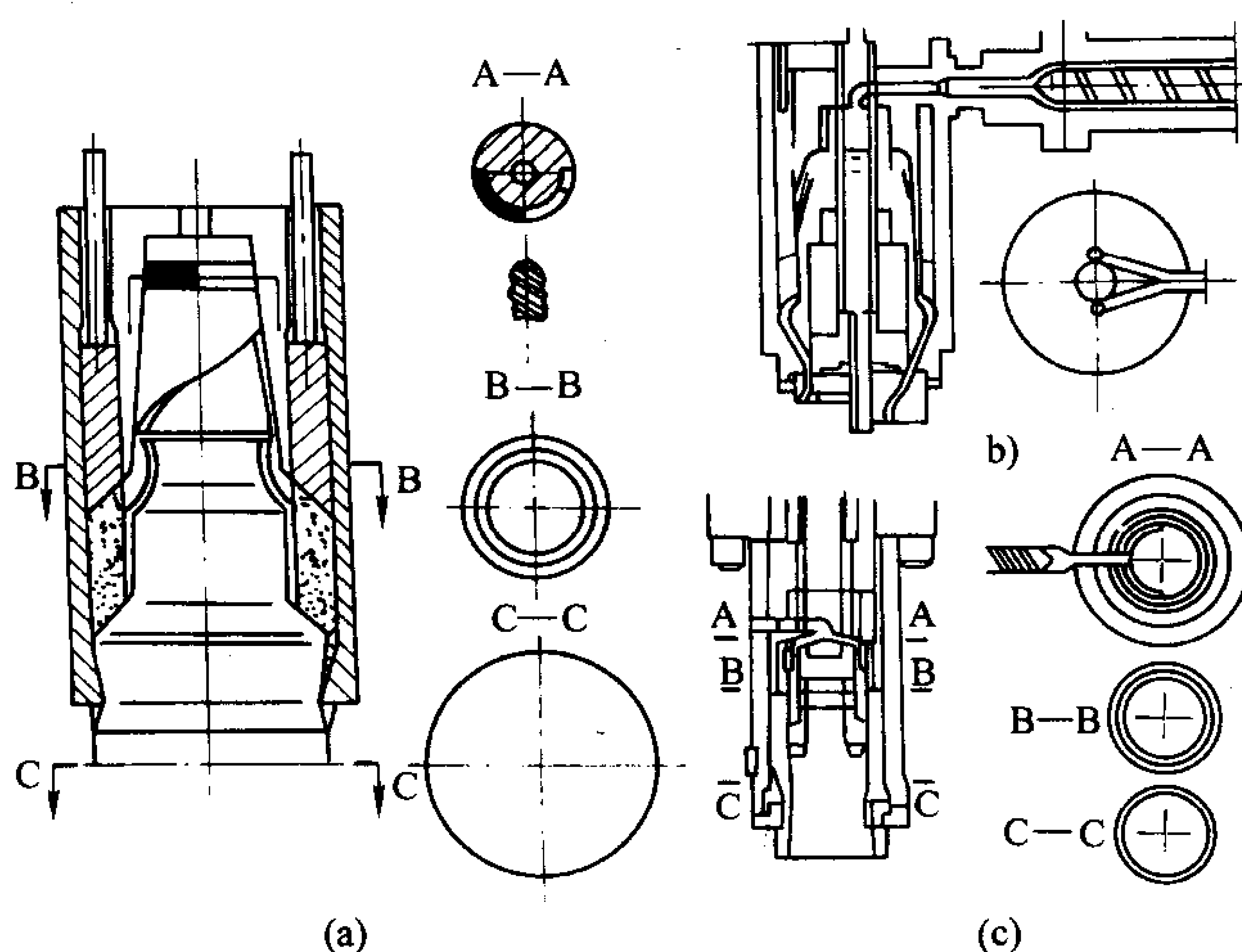


图 2.14-36 熔体成交叉流动的储料缸式机头

4）直接挤出机头的口模　直接挤出机头口模形式对型坯出模膨胀影响很大，口模有平直、发散及收敛三种。平直口模（图 2.14-37a）流道间隙不变，熔体只发生剪切流动，而无拉伸流动存在，但沿流向会产生适量的取向效应，挤出吹塑中一般少采用。发散式口模（图 2.14-37b），树脂熔体在径向拉伸，部分抵消由剪切流动产生的沿流向的取向。收敛式口模（图 2.14-37c），收敛段流道的横截面积逐渐减小，熔体在径向被压缩，沿流向被拉伸，大大增强了沿流向的取向效应。口模和芯棒的收敛角或发散角约为 20°左右。收敛式一般用于成形较小的型坯，发散式则用于较大的型坯。该两种型坯均可由型坯控制器进行调节。

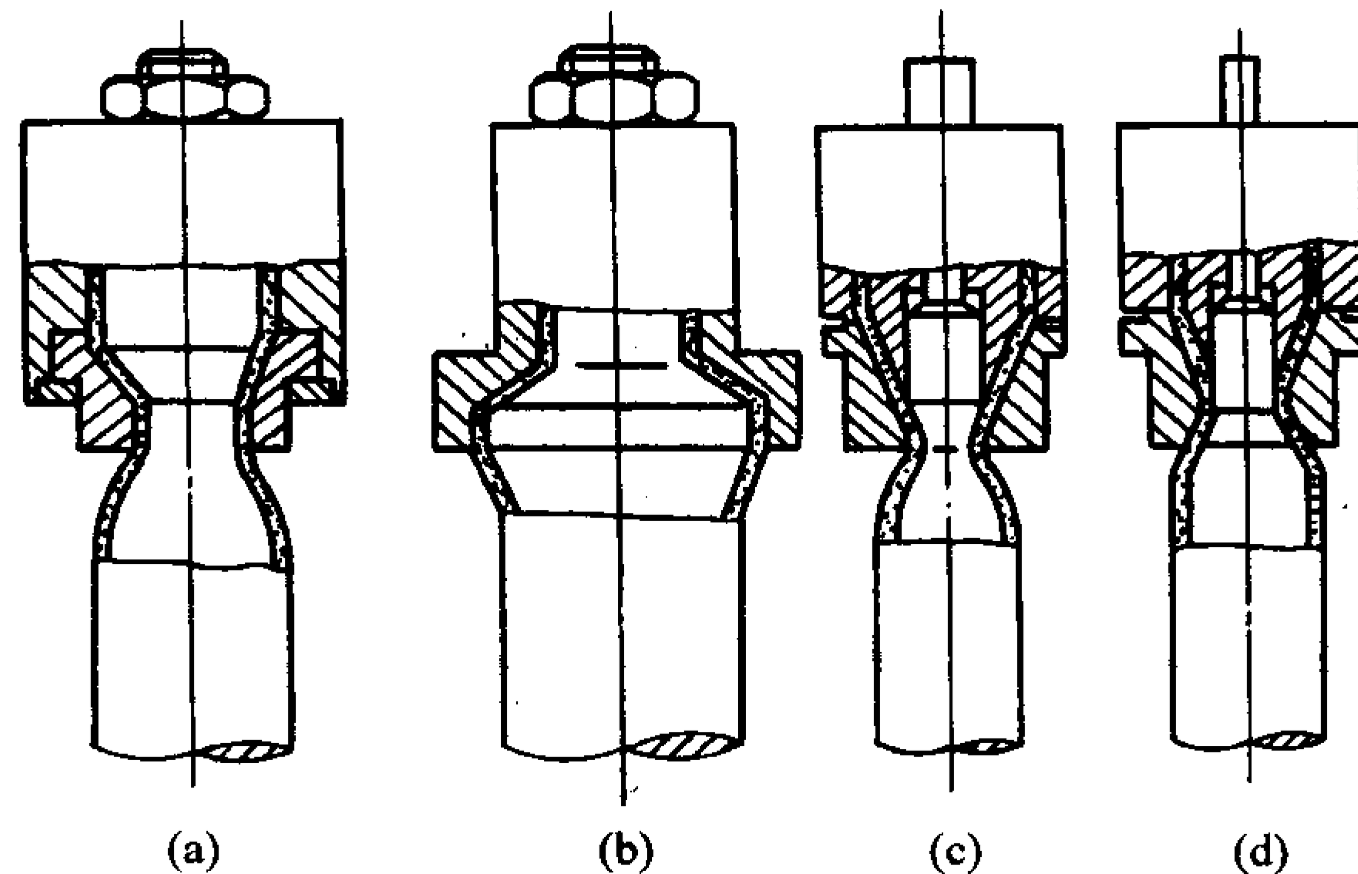


图 2.14-37 挤出机头口模形式

（a）有平衡筒状环隙和锥形入口区的口模；
（b）所谓扩大式模架；（c）模隙程序控制调节的锥形模架；
（d）模隙程序控制调节的板形模架

3.2 型坯控制

中空吹塑中仅靠被动的挤出技术是不可避免地会出现制品的壁厚不均匀，型坯挤出时是挂在模口下方，会因型坯的自重将产生“垂延”现象，造成形坯纵向（沿挤出型坯形成方向）壁厚差。同时，在成形吹胀过程中，型坯与模具先接触的型坯部分会马上固化。在拐角处与模具接触时间较晚的部分，而被吹胀变薄（见图 2.14-38），为了得到均匀壁厚的制品，除改变挤出速度、改变牵引速度及调整预吹塑压力外，型坯的壁厚调节是挤出吹塑的极其重要环节。

型坯壁厚程序控制主要有两种功能：生成形坯的程序与控制型坯的壁厚。其主要目的是：优化吹塑制品的壁厚及其分布，从而降低制品成本及提高制品的强度与耐破坏性能。根据型坯壁厚程序控制的部位不同可分为轴向型坯壁厚程序控制和径向型坯壁厚程序控制两种。

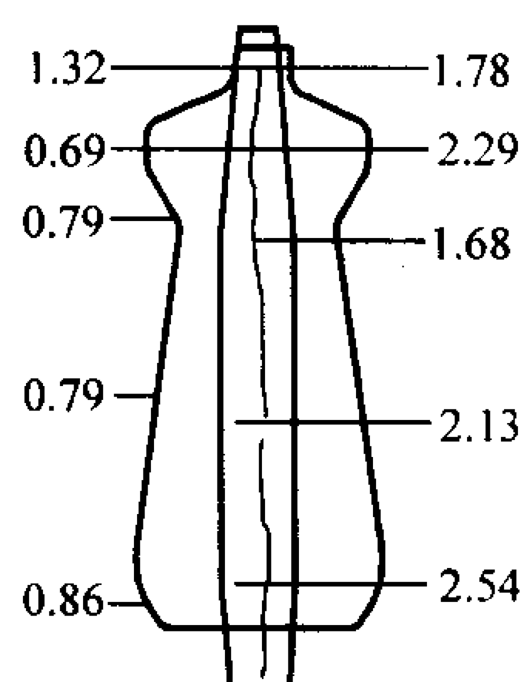


图 2.14-38 在吹塑工序中的型坯壁厚的变化图

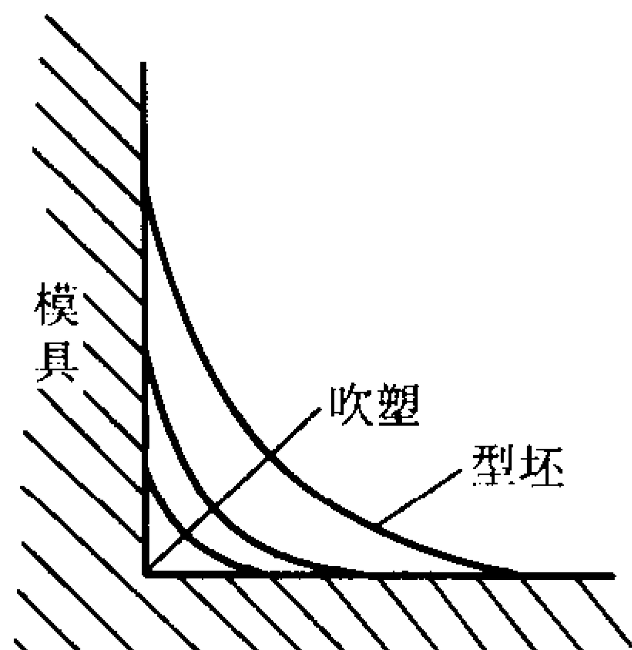


图 2.14-39 吹塑制品及其型坯的壁厚分布

（1）轴向型坯的调节

图 2.14-39 所示吹塑制品及其型坯的壁厚分布。吹塑制品轴向各处的吹胀比存在差异，一般要求制品在较大吹胀比的部位，应有相应较大的壁厚，反之则壁厚较小，使最终的壁厚均匀。此外，不少复杂的工业制件的吹塑更要求型坯轴向壁厚有不同壁厚。可以通过对型坯轴向壁厚调节来补偿型坯的“垂延”，不同的挤出方式都有相应的型坯轴向壁厚控制装置。目前比较先进的中空成形设备均配置了轴向型坯的调节器。

1）储料缸式吹塑的型坯控制 储料缸式吹塑的型坯控制的原理如图 2.14-40 所示，整个装置主要由程序控制器、伺服执行机构、储料缸行程检测器和机头组成。储料缸位置通过直线位移变换检测，然后输入到程序控制器中，程序控制器内部分成对应于一次行程的位置信号，并由程序控制器信号发出反馈，使机头口模间隙（实际上调节芯棒位置）准确地跟踪该信号的伺服放大器回路构成。其过程如下。

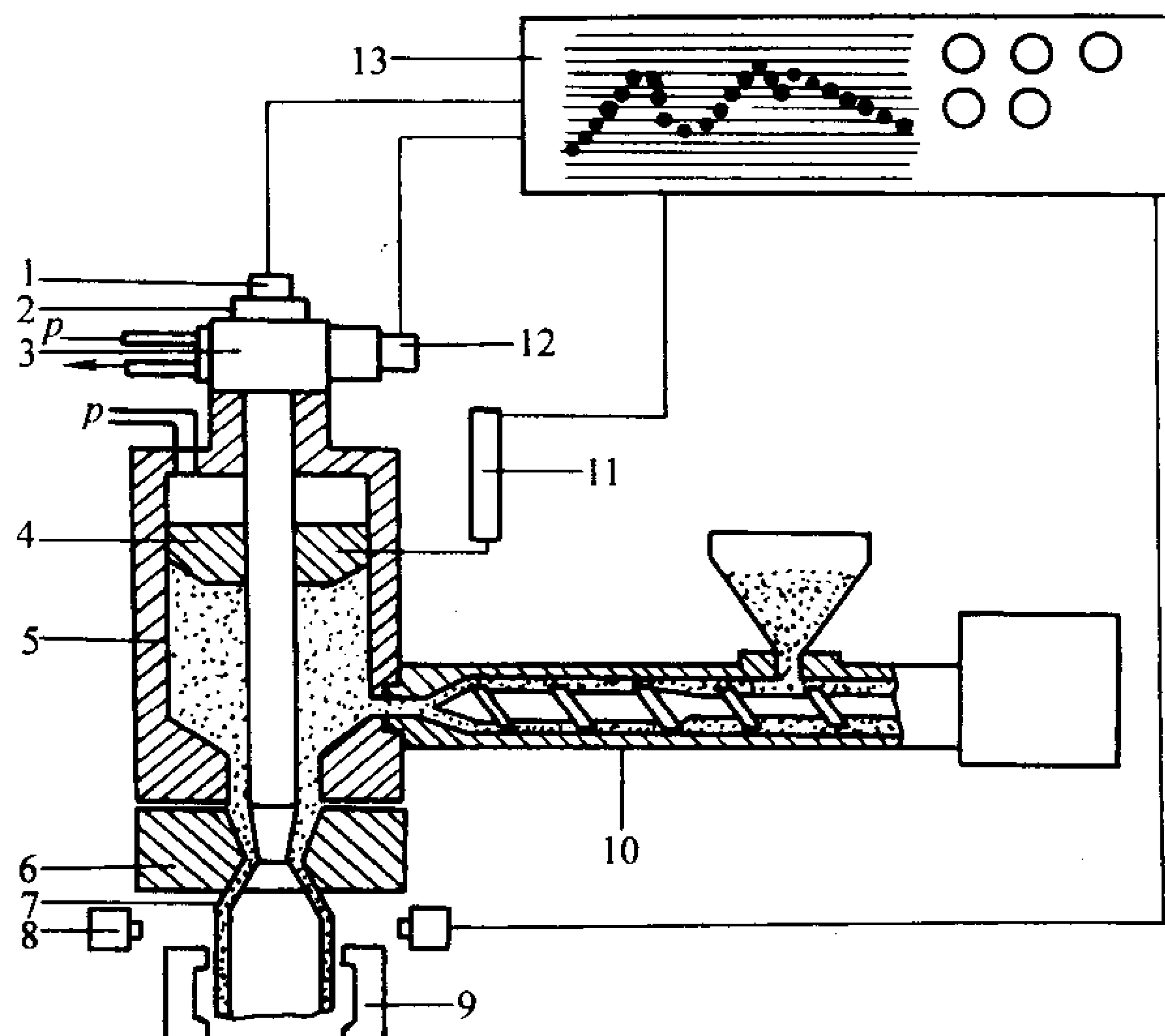


图 2.14-40 型坯轴向壁厚程序控制系统

1—伺服油缸；2—机头模芯；3—液压油缸；4—液压活塞；5—储料缸；6—口模；7—型坯；8—口模间隙位置检测器；9—吹塑模具；10—挤出机；11—储料缸位置检测器；12—伺服阀；13—型坯程序控制器

当对储料缸施加油压，储料缸开始工作，由程序信号发出回路产生对应储料缸任意位置的程序信号，该信号被加到图 2.14-40 的对接点上由机头口模间隙位置检测器得到的位置信号进行比较，比较后的偏差信号经伺服放大器放大后输到伺服阀中，改变阀的输出流量。这样，通过伺服油缸的活塞动作，改变可动芯棒位置（上下移动），从而改变口模间隙。再进一步将口模间隙的位置信号反馈到前面的对点处与程序信号接合，反复进行调节，使偏差调节到零，使口模间隙的位置信号准确地控制在程序信号的位置。这样在储料缸的行程中，可以在同一时期用任意的壁厚程序调节机头口模间隙。

程序控制器生成的型坯轮廓与所要求型坯轮廓和程序控制点数有关。程序控制点数增加能使制品的壁厚更均匀（见图 2.14-41 比较 10 点和 32 点程序控制器生成曲线与所要求曲线的贴近程度），降低吹塑制品的重量（尤其是夹坯区）。同时，要求连续挤出的型坯程序控制应与成形周期同步，间隙挤出型坯程序控制与储料活塞或往复螺杆的运动同步。

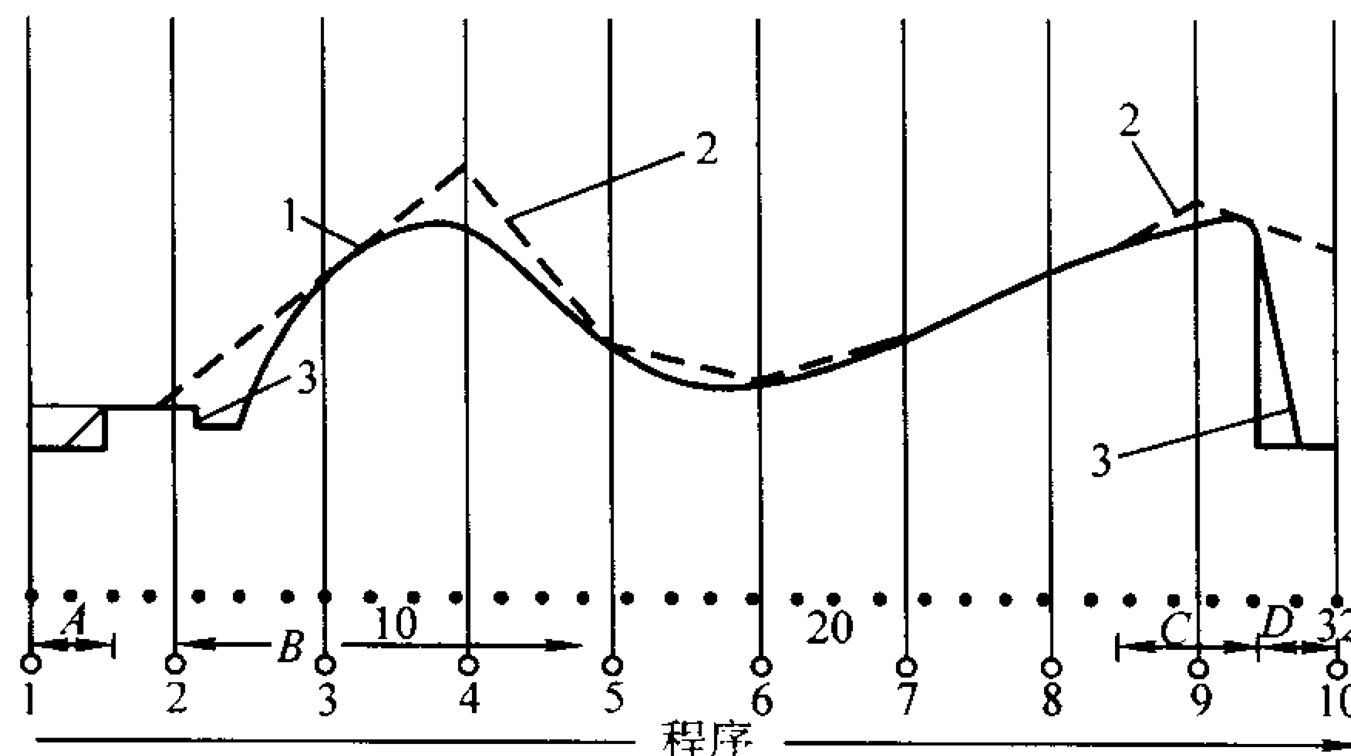


图 2.14-41 10 点和 32 点跟踪制品标准轮廓能力的比较

1—标准曲线；2—10 点控制器；3—32 点控制器

目前国内型坯控制系统技术尚未成熟，现多采用日本 MOOG100 点、64、30、10 点等标准壁厚系统及奥地利贝加莱公司的型坯控制系统。

2）连续挤出吹塑的型坯控制 在连续挤出吹塑中没有相当于储料缸的位置程序信号。而是在程序控制器内部自动地形成相当于储料缸位置信号，此时是以开始挤出型坯（例如电热刀、型坯切料信号）为起点，在挤出机螺杆旋转一定的条件下，可以得到和型坯长度成比例的电信号，其他工作原理和储料缸位置信号工作原理相同（见图 2.14-42）。

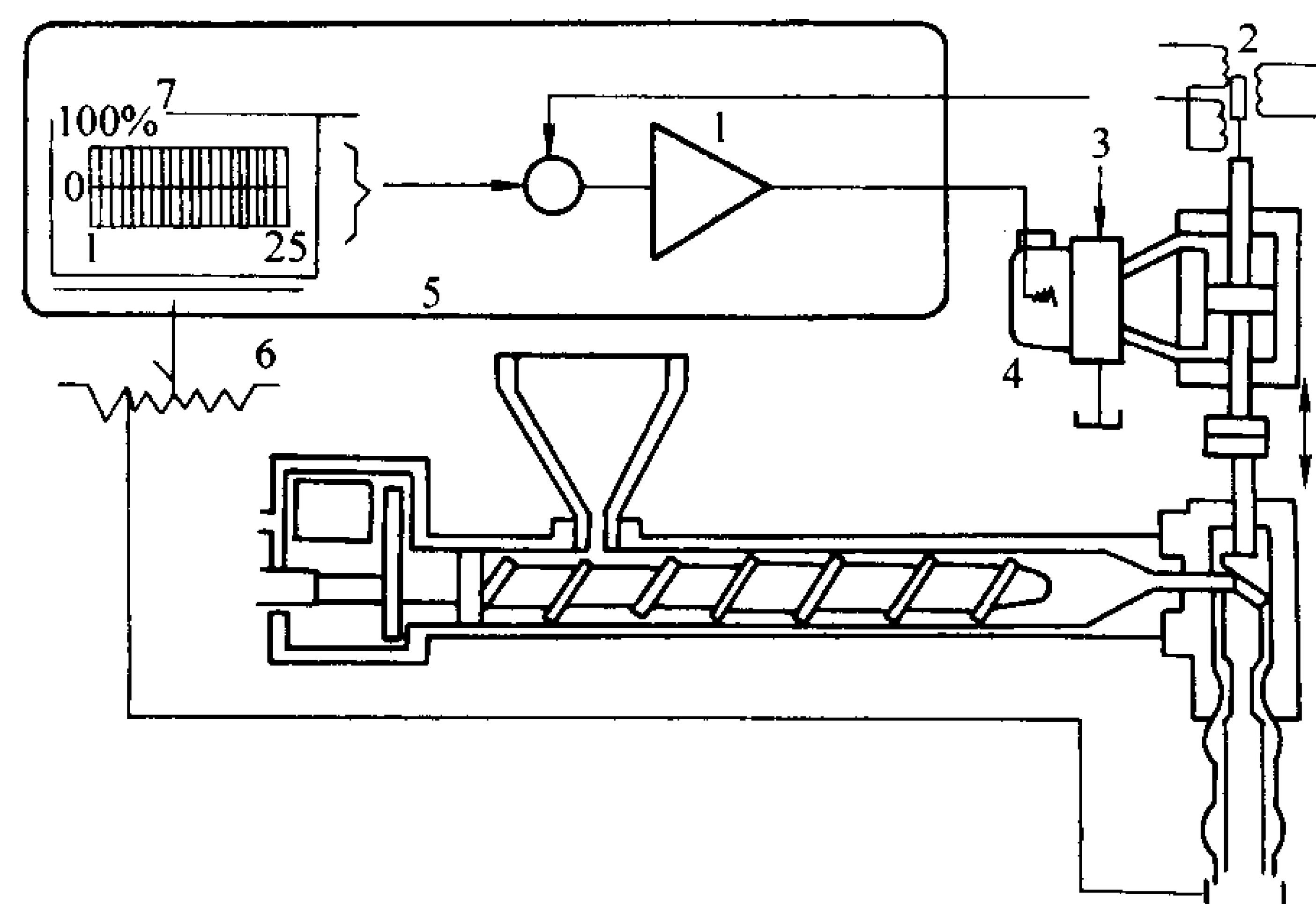


图 2.14-42 连续挤出吹塑的型坯控制系统

1—伺服放大器；2—口模间隙检测器；3—油缸；4—伺服阀；5—型坯控制器；6—型坯切料信号；7—程序信号发生回路

3）转盘式吹塑的型坯控制 转盘式吹塑基本上与连续吹塑相同。其特点是采用与制品（重量）体积相匹配的大容量挤出机进行高速成形，原理如图 2.14-43 所示。在连续挤出吹塑成形中，型坯控制是在程序控制器内自动地形成相当

于储料缸位置信号，而图 2.14-43 中从转盘旋转轴开始，每一个工位的齿轮减速轴上设置一个旋转型可变电阻器，使挤出机螺杆转速和转盘旋转速度成比例运转，同时也得到相当于储料缸位置信号，由于转盘位置和型坯长度存在一定的比例关系，所以该信号是有效的。在提高或降低生产速度的同时可以自动调节适当的型坯。实际生产中也可不采用可变电阻器等而直接使用跟踪成形周期程序器。

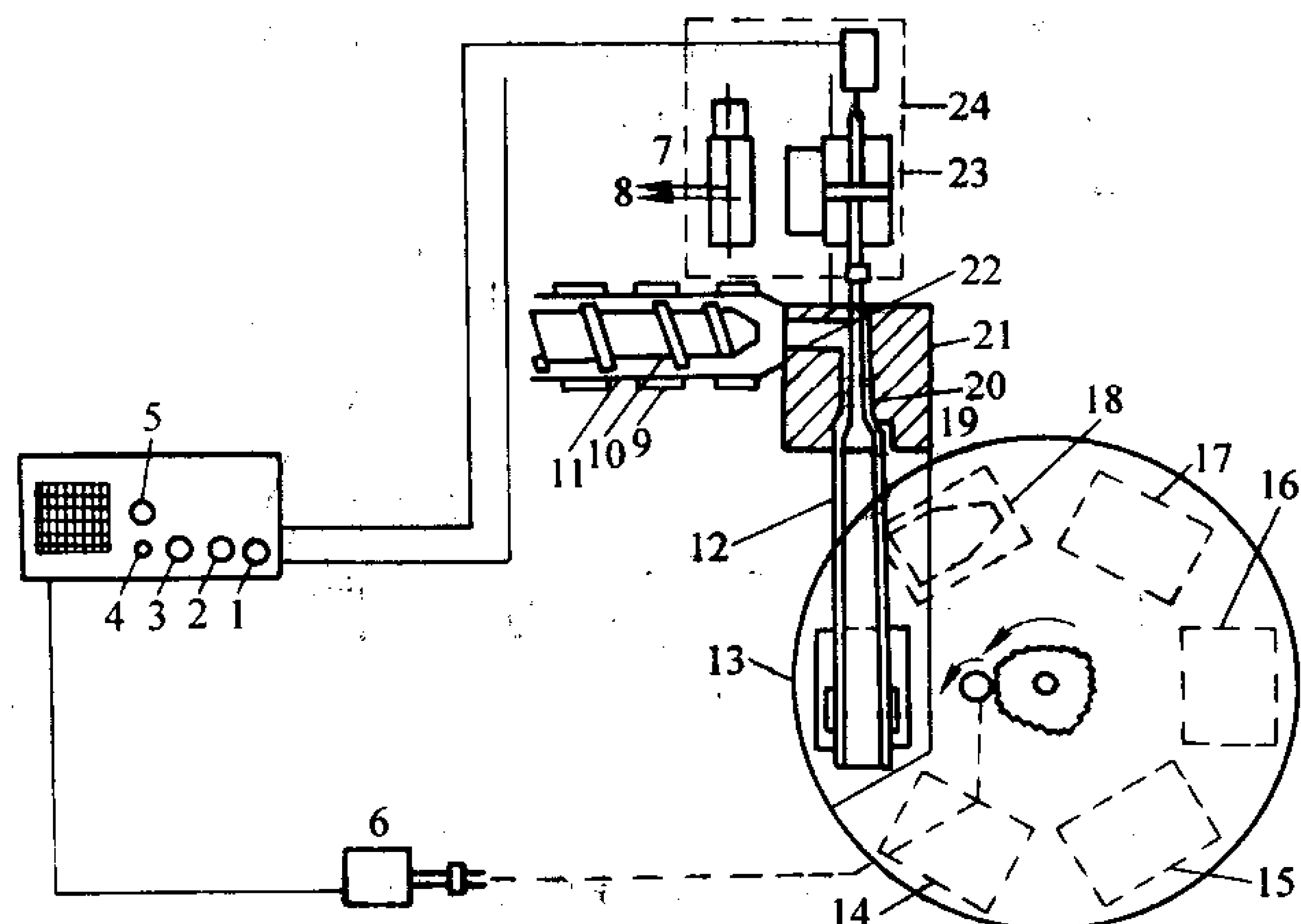


图 2.14-43　转盘式吹塑的型坯控制系统

1—型坯长度调节；2—型坯重量调节；3—型坯壁厚调节；4—自动、手动转换开关；5—相位调节器；6—旋转可变电阻器；7—伺服阀；8—换向阀；9—电热圈；10—螺杆；11—料筒；12—型坯；13—模具；14，15—吹塑工位；16—冷却工位；17—开模工位；18—制品取出工位；19—口模；20—芯棒 21—机头；22—熔融树脂；23—液压油缸；24—口模间隙检测器

4）调节挤出速度的型坯控制　通过改变型坯的挤出速度，可以调节轴向型坯壁厚分布。但这仅适用于制品要求不高、间歇挤出吹塑。型坯挤出速度的改变是通过控制驱动机头储料缸活塞或往复螺杆的液压油的压力（或流量）来实现的。控制部分是采用各种定时器或偏心轮、流量控制阀或压力调节器等组合起来，从面改变型坯挤出速度。

（2）径向型坯的调节

挤出吹塑中常有制品横截面为方形、椭圆形或不规整的形状，采用圆形型坯往往达不到理想效果，径向壁厚控制较困难。通常采用调节径向型坯的方法有以下几种。

1）手动调节　如图 2.14-44，在机头出口处周围设置若干个螺钉，以径向调节口模，使之产生适量的弹性变形或口模移位，改变型坯径向的周边壁厚，型坯会产生变形，不易保证型坯垂直下落。适用圆形的吹塑制品。

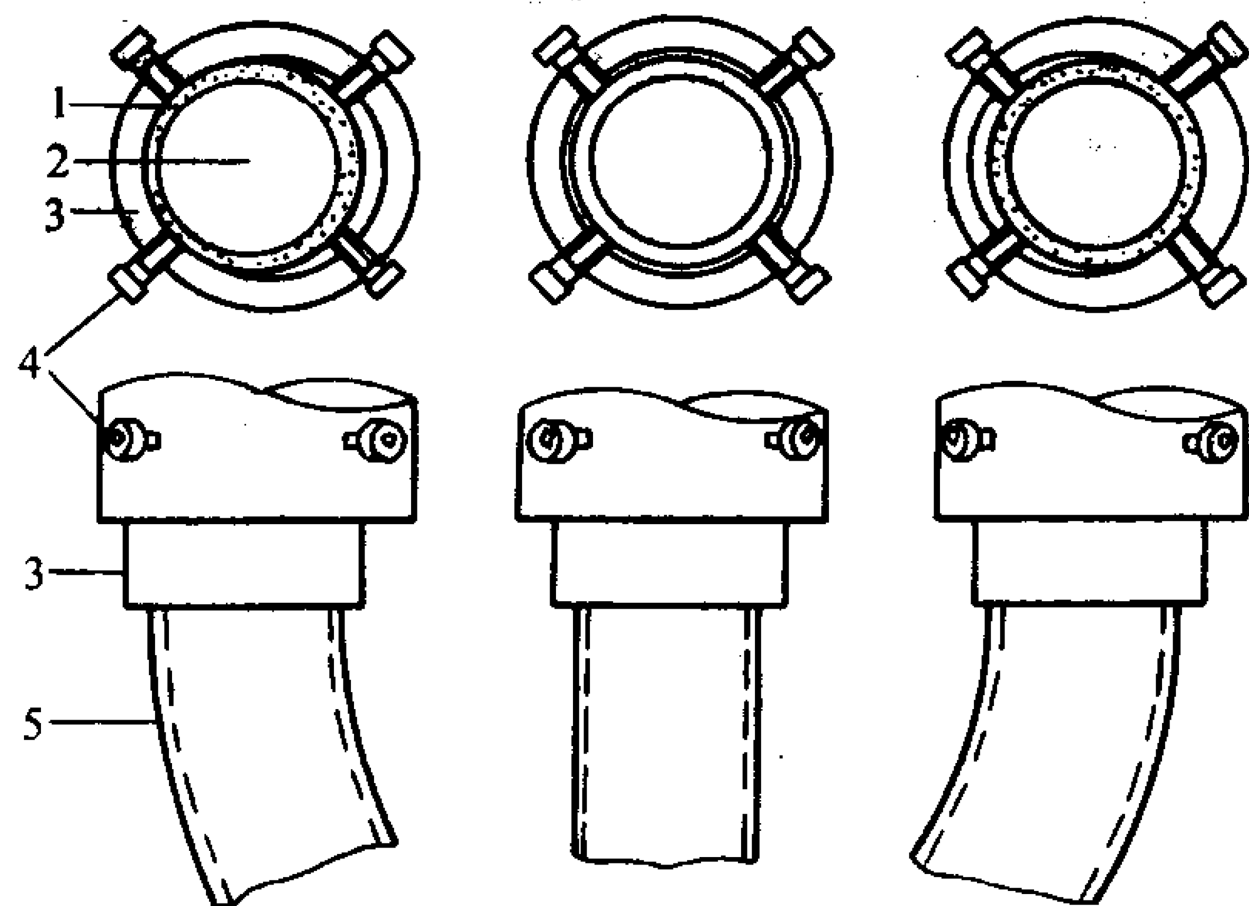


图 2.14-44　采用螺钉调节型坯机头口模间隙

1—熔体；2—芯棒；3—口模；4—调节螺钉；5—型坯

2）机头流道异型化　当用径向壁厚均匀的圆形型坯吹塑正方形制品时，由于制品对角线长边吹胀比较大，成形制品的壁厚较会相应地减薄（见图 2.14-45）。此时可采用机头模口异型化设计，这样可增加对应制品对角线长边模口间隙（见图 2.14-45d），改善制品壁厚的均匀性（见图 2.14-45c）。由图 2.14-46 显示，通过模口异型化，可补偿三角形各部位不同的吹胀比，改善制品壁厚分布。某些特殊的圆形制品（如大型容器）有时也可采用机头模口异型化，以保证制品壁厚的均匀性。

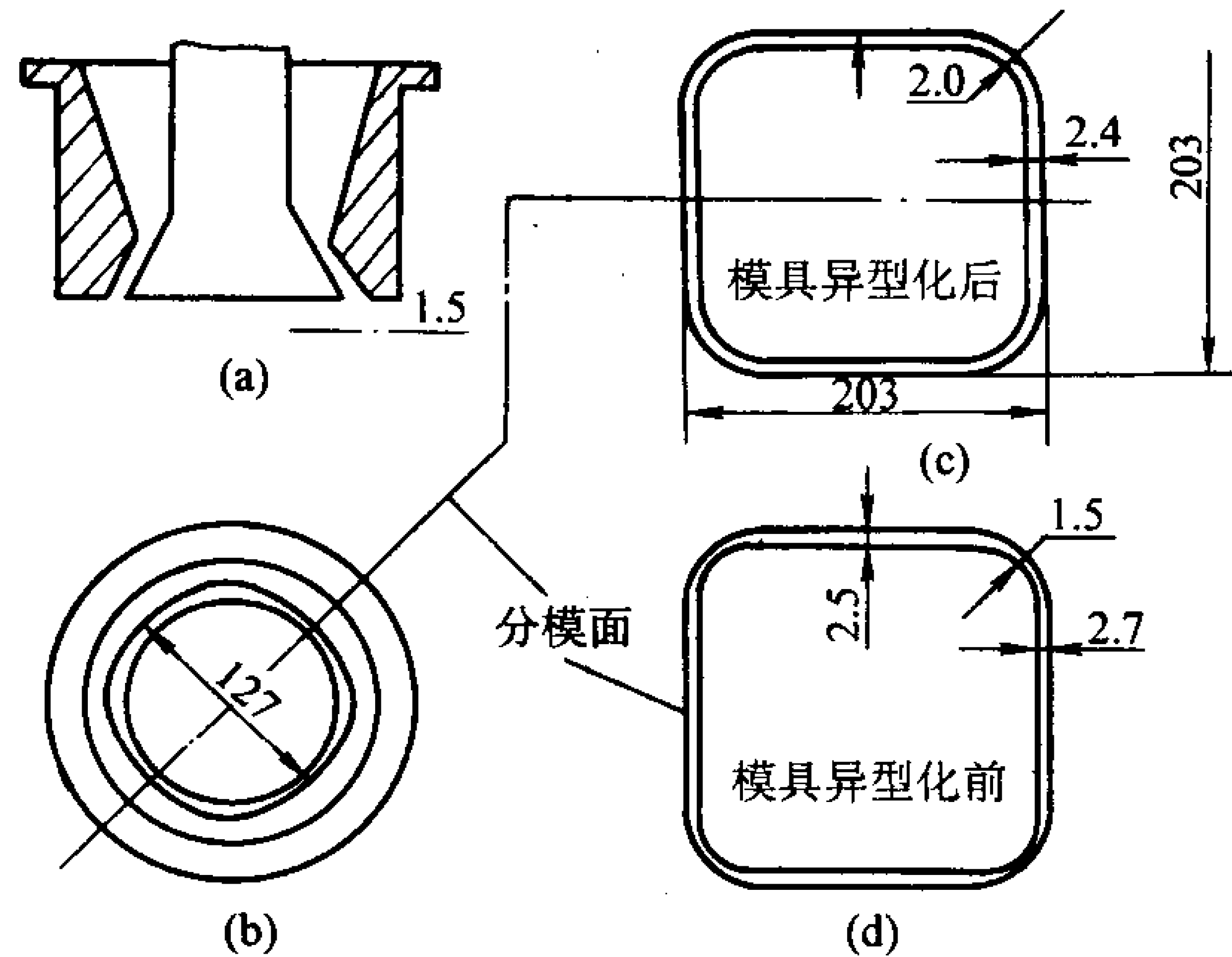


图 2.14-45　机头模口异型化前后正方形制品壁厚分布

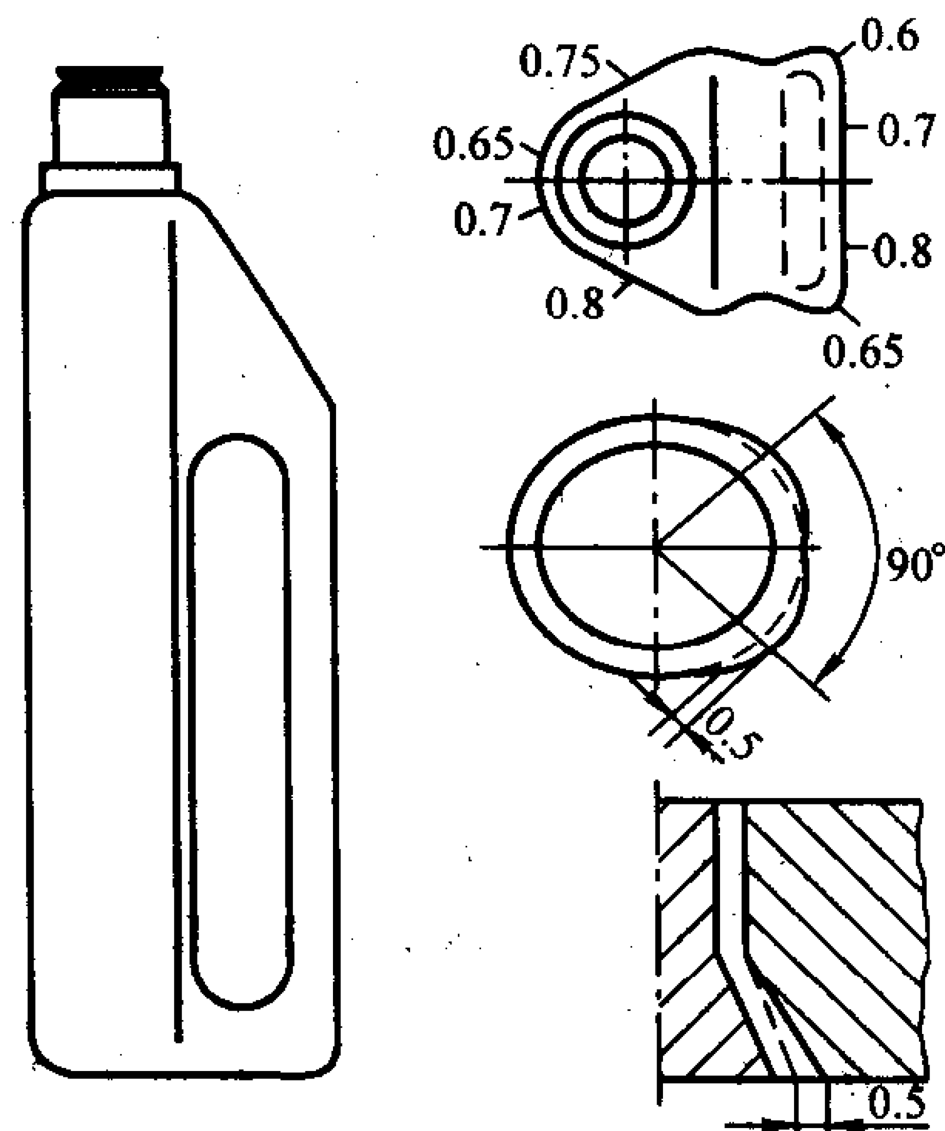


图 2.14-46　吹塑三角形 PVC 瓶的机头模口异型化壁厚分布

除上述的模口异型化外，还可以在机头（一般为发散式机头）模口前的平直段进行异型化（见图 2.14-47）。此法适合于增加方形制品对角线长边的壁厚，由图 2.14-47 可见，在制品质量相同的情况下，机头流道异型化后，制品对角线长边的平均壁厚可增加约 35%。通过车削或铣削局部切去模口或其他平直口模或芯棒，即可实现机头流道的异型化。

图 2.14-47　机头平直段异型化对长方形制品壁厚分布的影响

但最好使口模横截面成异型，而芯棒保持为圆形（见图2.14-45与图2.14-47）。因为芯棒往往用螺纹连接，芯棒横截面异型化（如椭圆形）后，与异型化的口模装配时就难以保证其位置正确。不过，使芯棒异型化也有优点（如图2.14-48）；通过型坯程序控制使芯棒轴向移动，可成形圆形与异型的型坯，这对图2.14-49的制品是必需的，该制品的颈部为圆形，要求对应的型坯也为圆形，而本体则要求用异型来吹塑，以提高壁厚的均匀性，此法只能在收敛机头上进行。

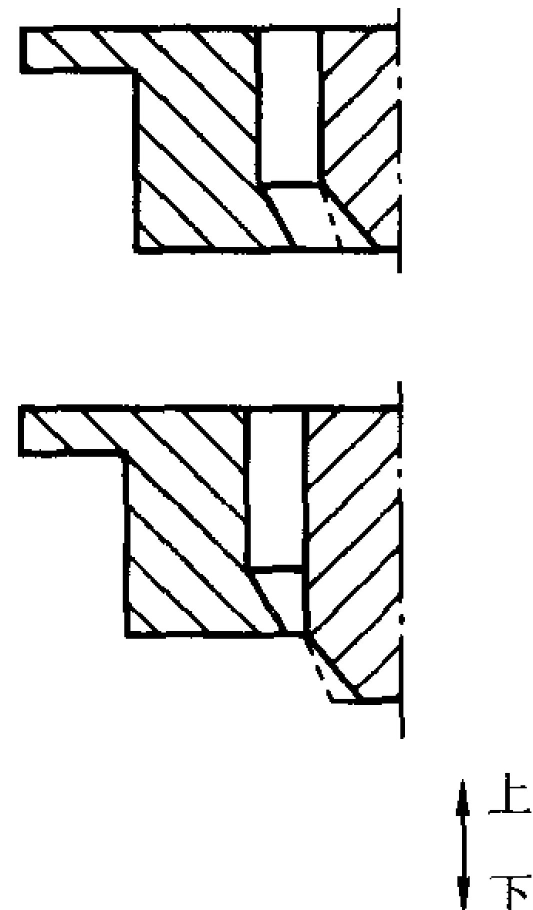


图2.14-48 机头芯棒异型化

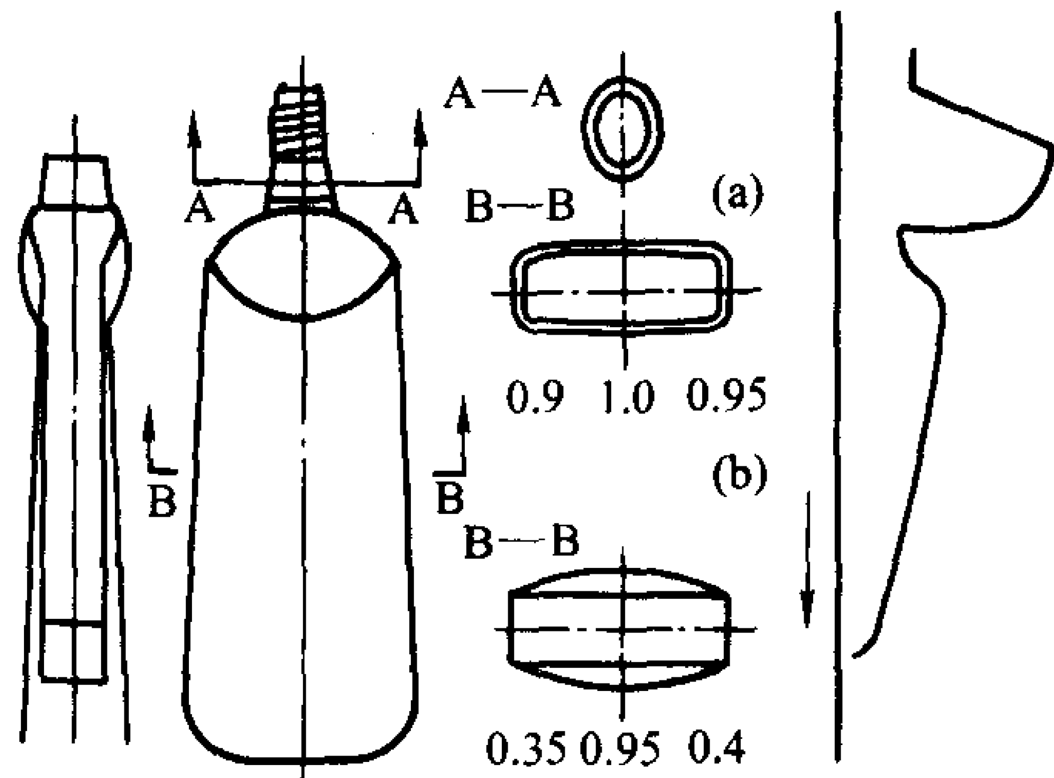


图2.14-49 由型坯程序控制与机头流道异型化组合方式的吹塑制品

(a) 异型机头的结果；(b) 圆形机头的结果

3）SFDR法 如图2.14-50所示，在机头模口芯棒上设置SFDR（静态挠性可变形环）。只需暂时中断生产，采用手工工具来拧动调节螺钉即可使SFDR发生变形，若调节过量，可快速、方便地修正。采用此法可使成形的正方形容器有较均匀的径向壁厚分布。

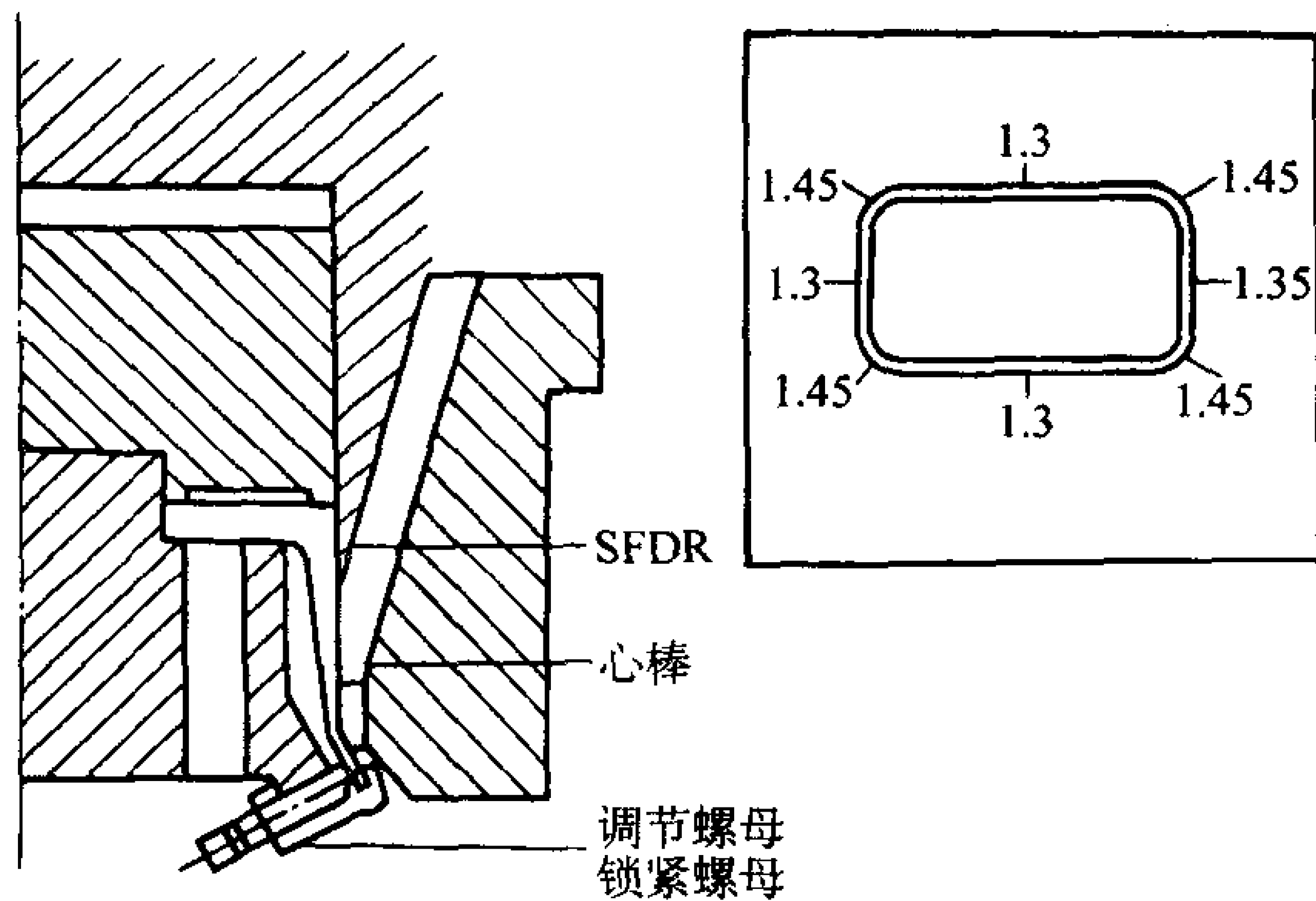


图2.14-50 设置在机头芯棒上的SFDR

单位：mm

4）PWDS法 如图2.14-51为可自动调节径向壁厚分布的PWDS（动态挠性可变形环），由两个或四个带有位置传感器的伺服油缸直接与DFDS连接，与轴向型坯控制系统相似。在PWDS中，根据程序控制器设定的曲线并通过伺服阀、液压油缸推动或牵拉DFDR，以在型坯挤出过程中调节其径向型坯厚度，使之横截面成椭圆形等形状。

PWDS系统的特点在于执行装置的行程分别设定，若要型坯横截面成不对称的椭圆形。则各个单独的执行装置（PWDS）由各式各自的型坯程序控制器来控制（见图2.14-52）。因此PWDS可快速、容易地调节径向壁厚分布，多用于汽车燃油箱、管等复杂重要的吹塑制品，以及L形包装桶和方形容器等吹塑，以降低制品重量（如对矩形容器，降低成10%～15%），缩短成形周期。

5）通过改变型坯挤出速度调节。

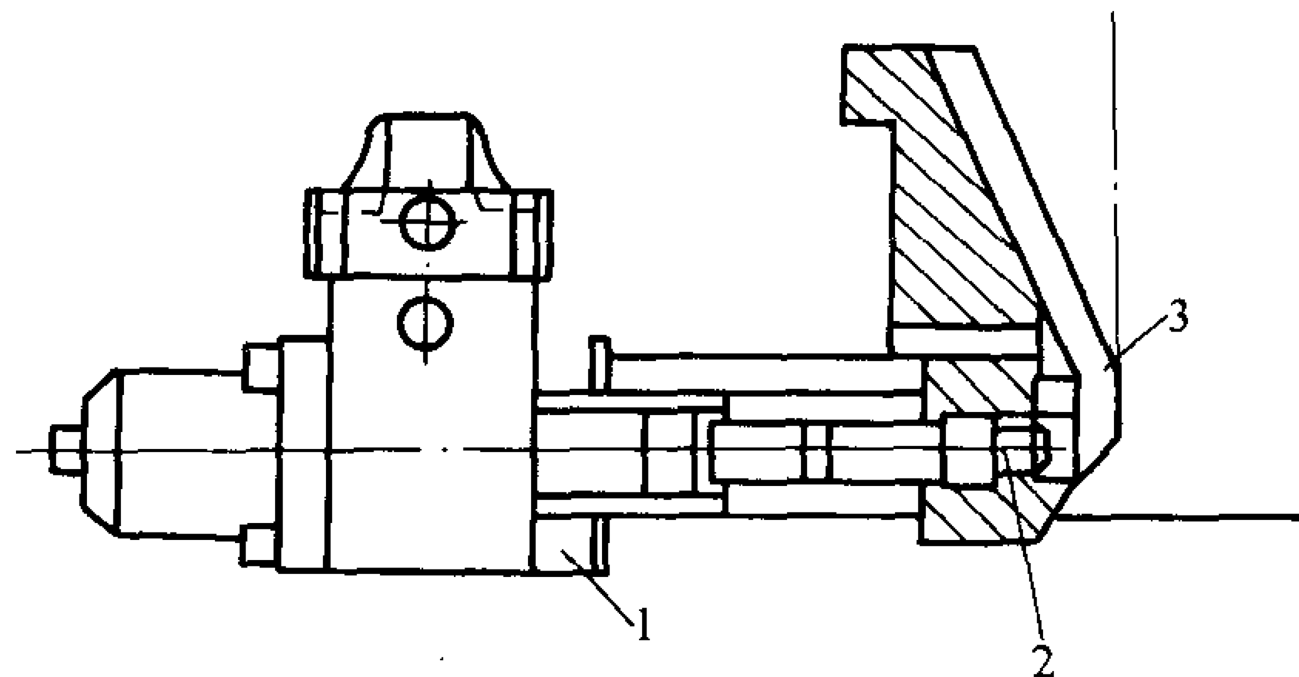


图2.14-51 PWDS系统的基本构成

1—定位螺钉；2—芯棒；3—DFDR

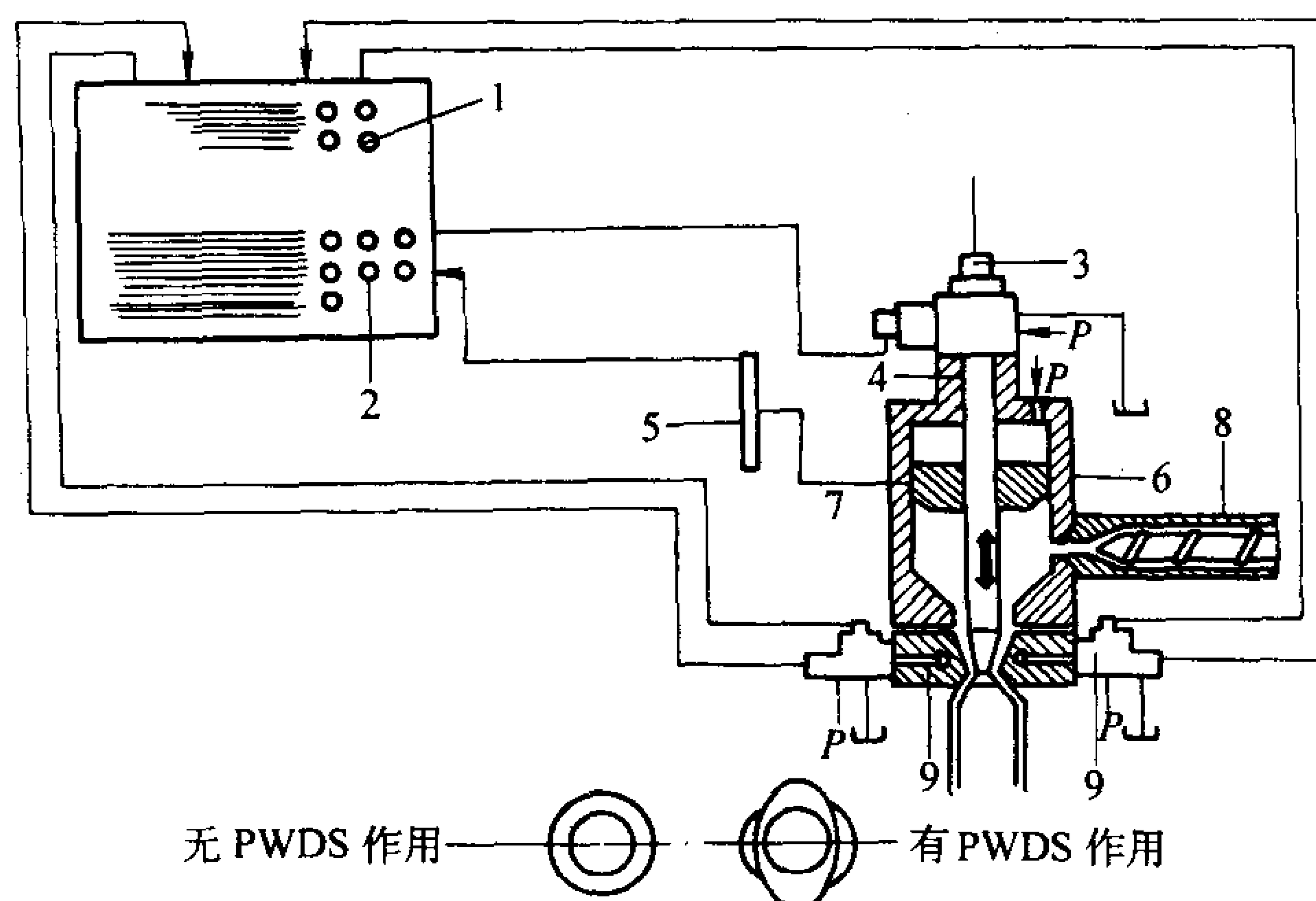


图2.14-52 PWDS控制系统

1—径向型坯控制器；2—轴向型坯控制器；3—轴向伺服油缸；4—芯棒；5—储料缸位置检测器；6—压料活塞；7—储料缸；8—挤出机；9—PWDS系统

3.3 吹塑模具的封断切口

挤出吹塑靠吹塑模具上的封断切口，把型坯分割成有效的成形部分和多余的余料两部分。它应具有良好的分割切断作用，并保证切断后封断缝的强度。封断切口应呈锋利的刀口，以利切断型坯，见图2.14-53所示。型坯的封断切口宽度

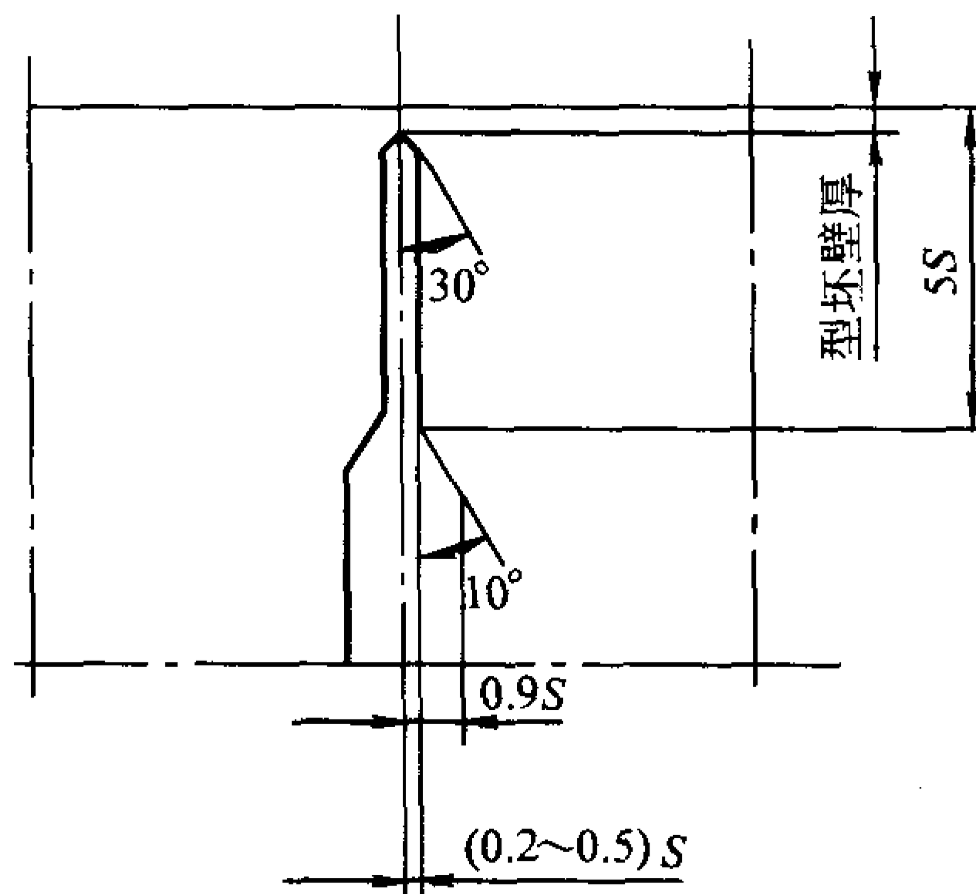


图2.14-53 封断切口设计要求

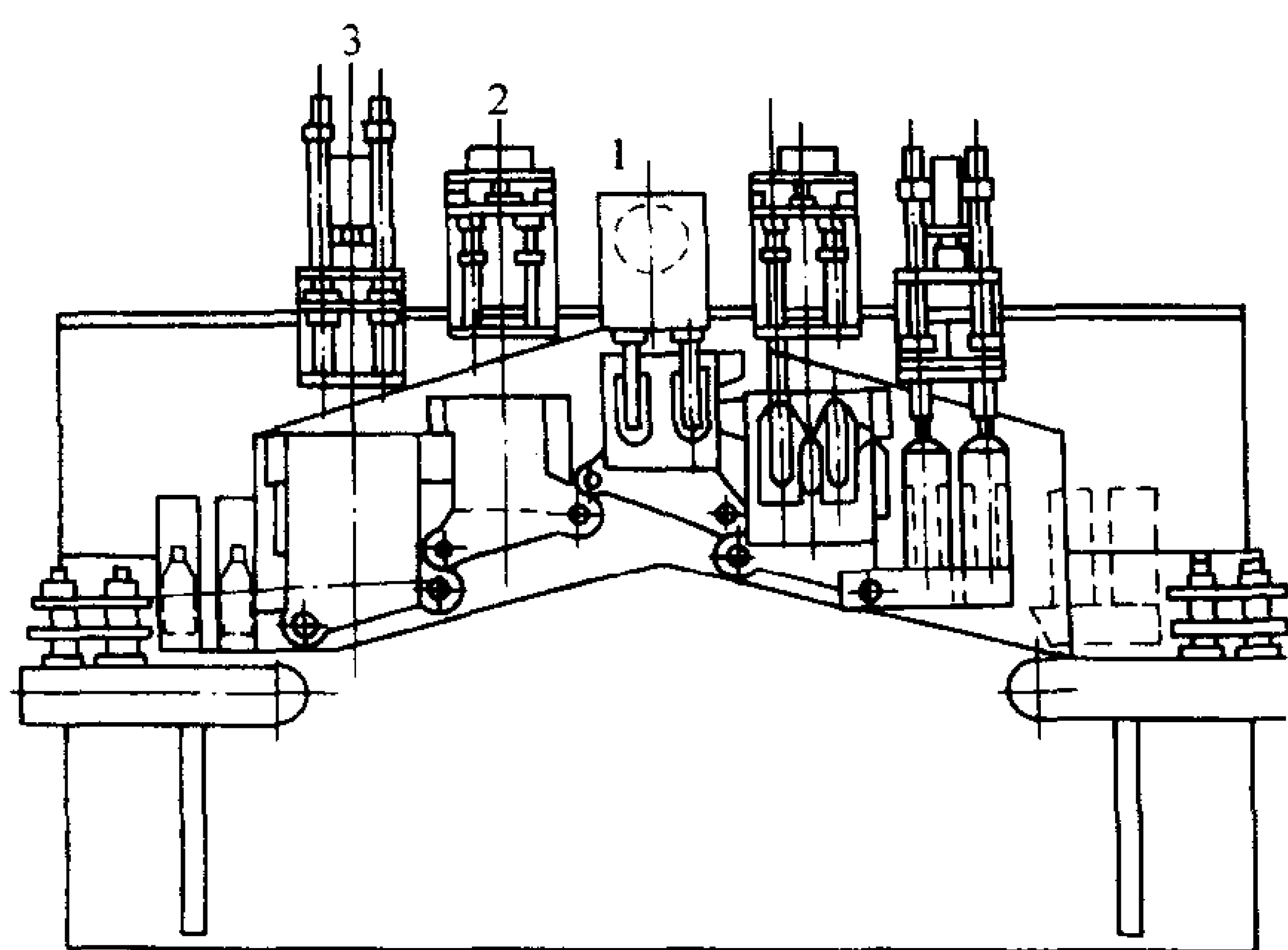


图 2.14-77 BMO4D 挤出-拉伸吹塑机械
1—型坯挤出；2—预吹塑、冷却；3—拉伸-吹塑

热坯法注塑-拉伸吹塑如图 2.14-79 所示：

1）树脂注塑机熔融塑化，注入型坯模具制成有底管状型坯，并冷却；

2）注塑型坯转移到热处理工序，加温调节将型坯至拉伸温度，要求型坯温度分布均匀；

3）调温处理后的型坯转移至吹塑模具中，进行拉伸吹塑，得到双向拉伸制品；

4）在一定压力下冷却后，取出制品。

该工艺控制的关键仍然是型坯壁厚均匀和温度分布（见图 2.14-73）。由于型坯是注塑完成，颈部（或螺纹）精度容易保证，精密度高，密封性好。型坯的芯模和模腔均通冷却水（见图 2.14-64），使型坯内外壁温差较小，形成对称的温度分布，较易调节型坯的温度。图 2.14-80 为 Sumipet 四工位注塑拉伸机，设备上有单独的加热调温装置，更易达到理想的拉伸温度，尤其对壁厚不均匀的型坯更好。

(3) 冷坯法挤出 – 拉伸吹塑

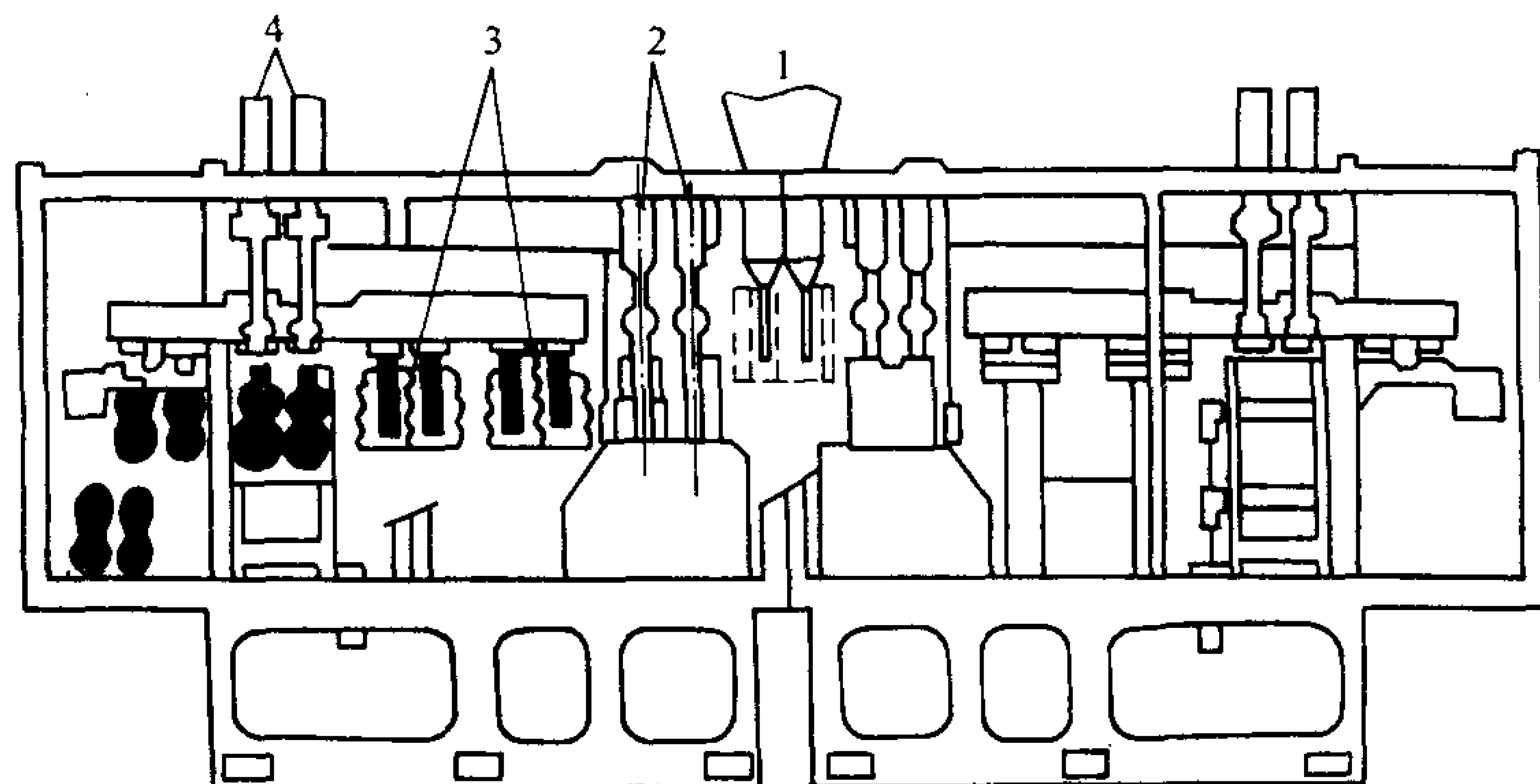


图 2.14-78 Sidel 挤出-拉伸吹塑机械
1—型坯挤出；2—一次预吹塑；3—预拉伸吹塑前的型坯温度调节；4—拉伸吹塑

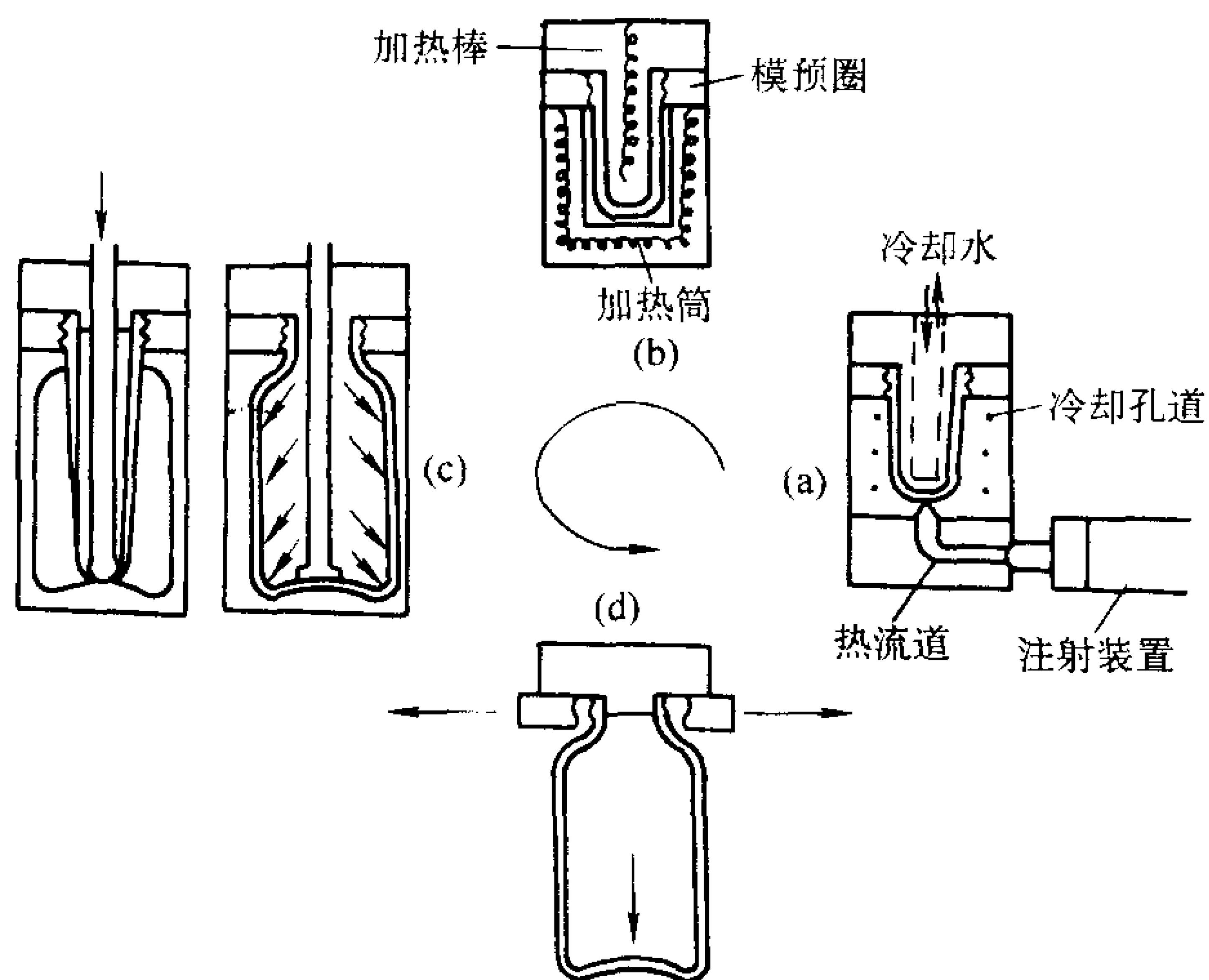


图 2.14-79 热坯法注塑-拉伸吹塑过程
(a) 型坯注塑成形；(b) 加热、调温；(c) 拉伸吹塑；(d) 制品取出

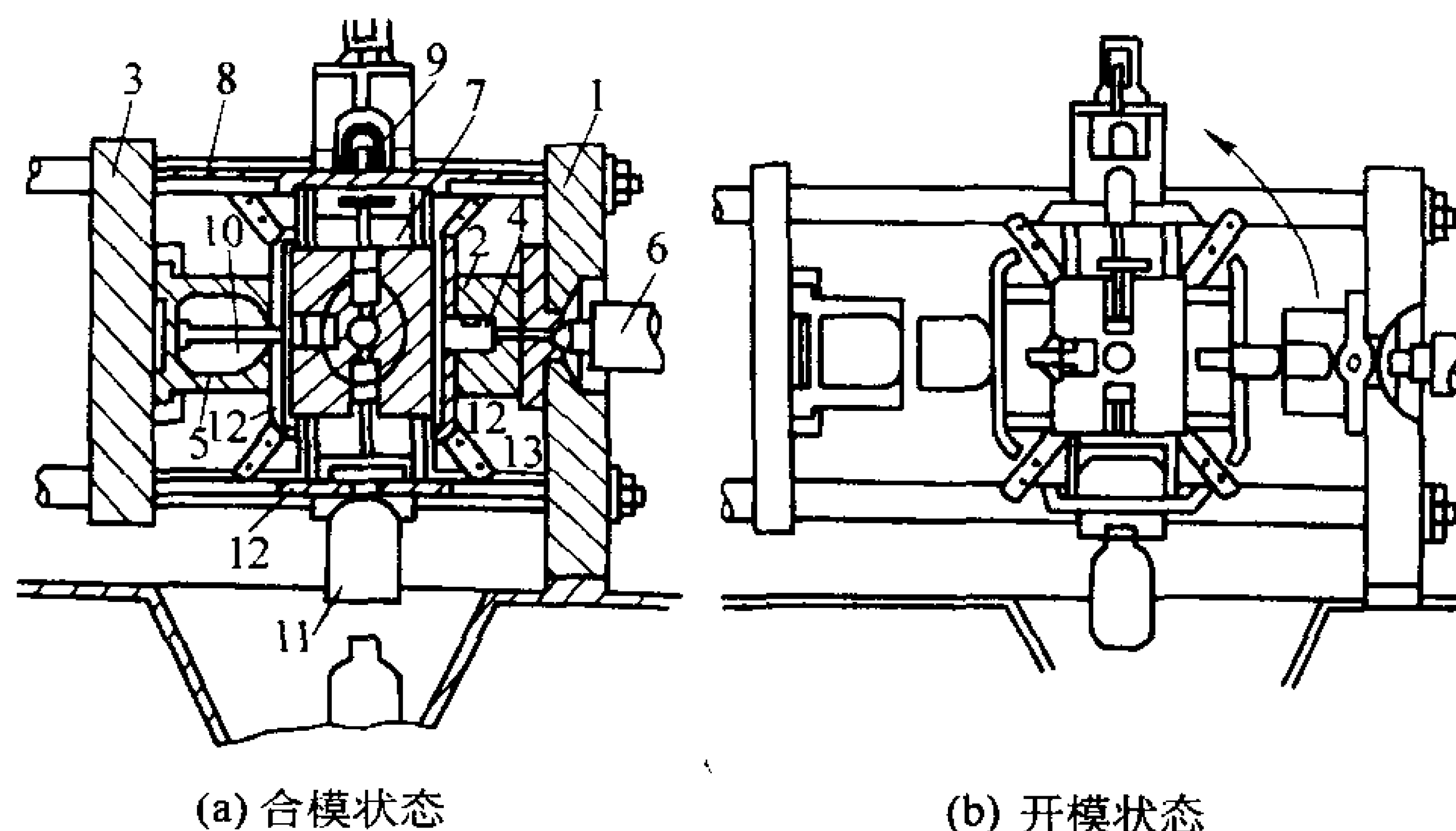


图 2.14-80 Sumipet 注塑拉伸吹塑的模具与成形过程
1—定模板；2—型坯模具；3—动模板；4—型坯；
5—拉伸-吹塑模；6—喷嘴；7—固定块；8—拉杆；
9—加热器；10—拉伸杆；11—制品；12—模颈圈；13—芯棒

该法用挤出机先制备管状型坯，由于管材型坯无底、无颈（或螺纹），故在成形工艺中必须经过管状型坯的加热、制颈（或螺纹）、封底工序，方能实现拉伸吹塑。

1）Beloit 冷坯管拉伸法　挤出成形的管材冷却切成预定的长度，储存。拉伸吹塑时，管坯被夹持，放入烘箱中加热（图 2.14-81a）；接着成形颈部（图 2.14-81b）；封闭管坯端部以成形为底部（图 2.14-81c）；之后管坯连同芯杆转至拉伸/吹塑模具，此时芯杆起拉伸杆作用，轴向拉伸管坯（图 2.14-81d）并注入压缩空气，以径向吹胀管坯（图 2.14-81e），最后冷却拉伸吹塑成制品（图 2.14-81f）。

2）Orbet 冷坯管拉伸法　先把挤出成形的管材切成预定长度，将此管坯套在转杆上（图 2.14-82a），送入红外线加热箱（烘道）中（图 2.14-82b）；采用程序控制加热，以便根据吹塑制品的壁厚分布设定管坯的温度分布。管坯被加热后，用夹具使其一端封闭，并把另一端转于进气杆上（图 2.14-82c）；接着，颈圈闭合，进气杆往上伸出，以压缩颈部螺纹（图 2.14-82d）；之后，夹具往上移动，以轴向拉伸整个管坯，包括颈部（图 2.14-82e）。吹塑模闭合，切去底部余料（图 2.14-82f），注入压缩空气，吹胀型坯，余料由夹具带走（图 2.14-82g）。此法特别适用于聚丙烯。

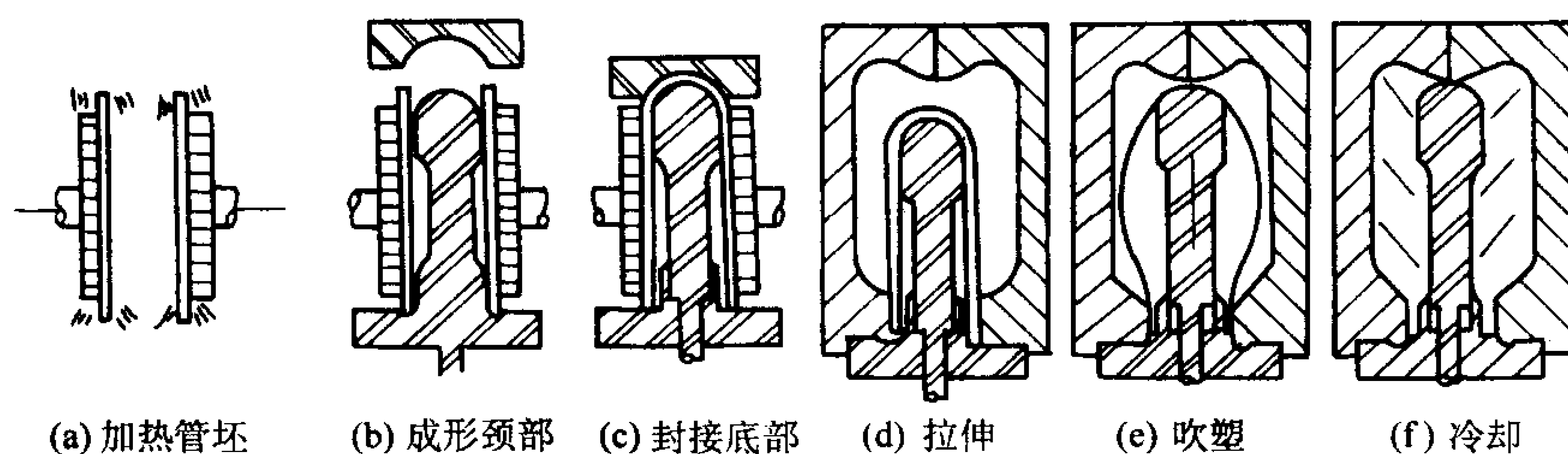


图 2.14-81 Beloit 冷坯拉伸吹塑过程

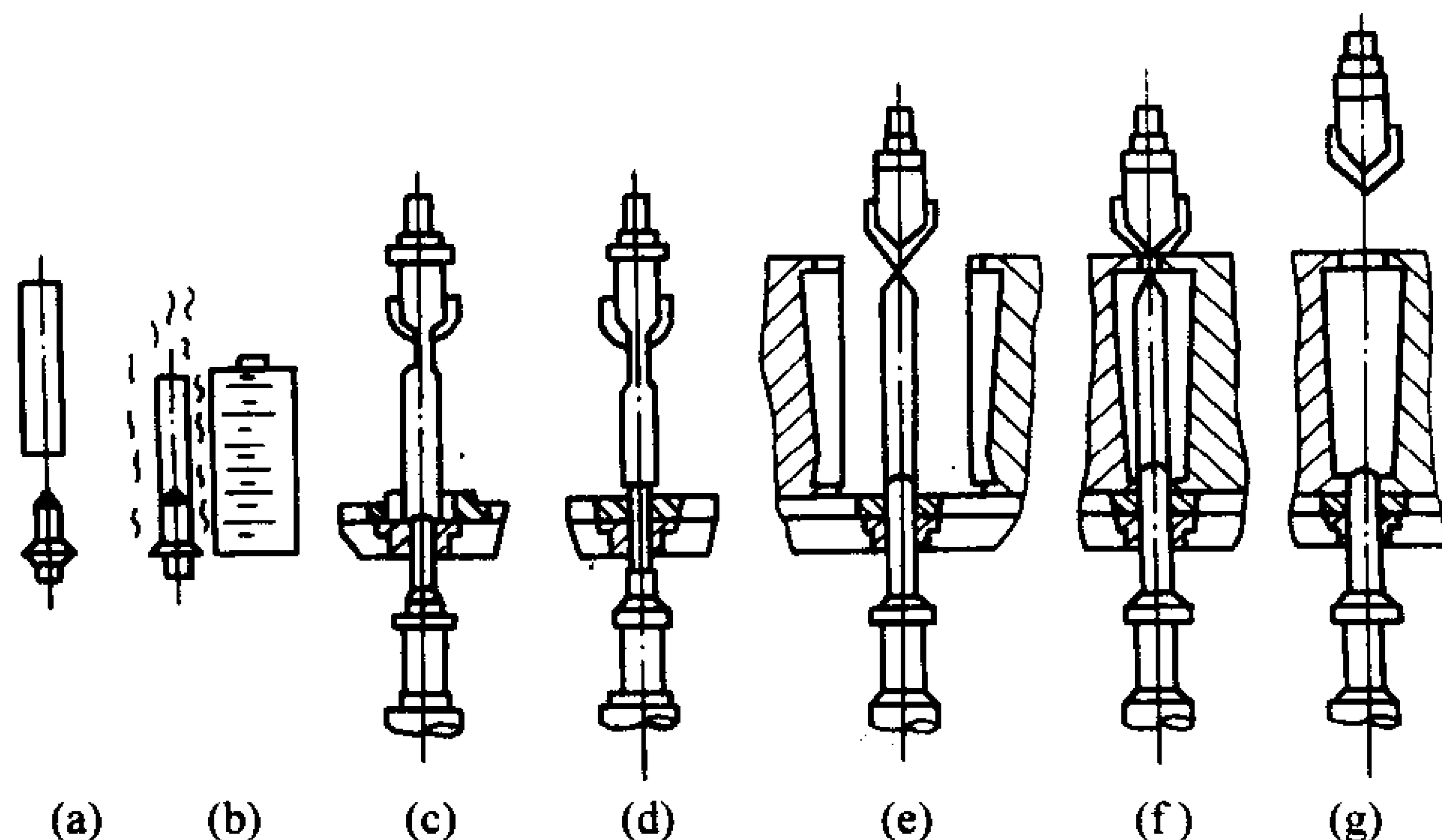


图 2.14-82 Orbet 冷坯拉伸吹塑过程（夹持器外部拉伸）

（a）冷管坯套人转杆；（b）管状型坯加热；
（c）夹持器夹住管坯一端封闭成底；（d）管状型坯成形颈部；
（e）成形型坯转移至吹塑模具；（f）合模；（g）吹塑冷却

3）Corpoplast（科普拉斯特）冷坯挤出拉伸吹塑法　此法是先加热管坯的一端（图 2.14-83a）；使之封闭（图 2.14-83b）；接着加热另一端（图 2.14-83c）；用压塑法成形颈部（图 2.14-83d），然后，加热整段管坯，拉伸吹塑成制品。此法专门用于加工硬聚氯乙烯啤酒瓶。

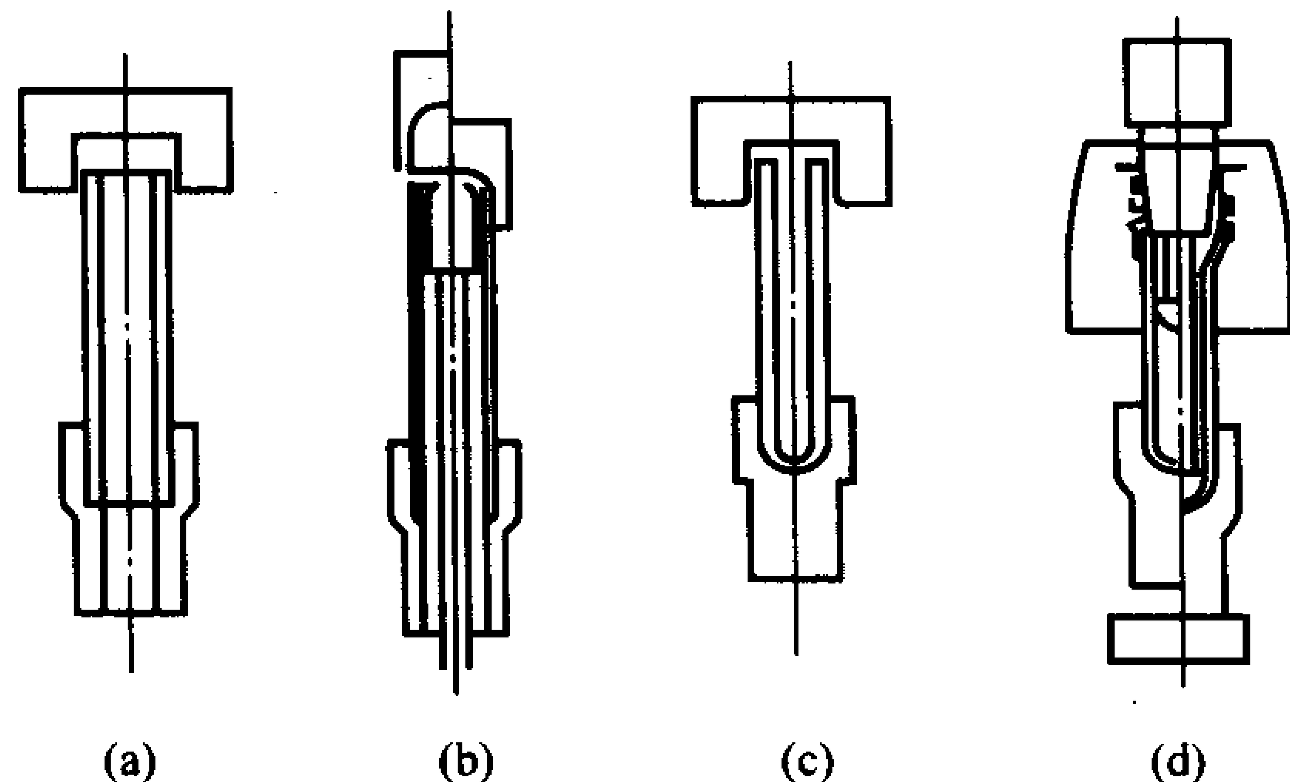


图 2.14-83 Corpoplast 冷坯加工及拉伸吹塑

（a）加热管坯一端；（b）封闭成有底管坯；
（c）加热另一端；（d）用压塑法成形颈部

4）Hercules（赫克利斯）挤出拉伸法　此挤出拉伸吹塑是先通过挤出机按照挤出工艺要求，挤出标准管材，经定位后冷却，然后经过一个大型缓冲段，进入烘道（可容纳 100 m长的管材），用红外线辐射加热 20 ~ 60 min，使管材均匀地达到取向温度，再将加热管材切割成要求的尺寸，用拉伸夹持器进行轴向拉伸（拉伸比可达 15:1），再合模吹胀型坯，见图 2.14-84。此法专用于聚丙烯。

(4) 冷坯法注塑-拉伸吹塑

冷坯法注塑-拉伸吹塑是目前使用最广泛的双向拉伸吹塑。它是将注塑的冷型坯重新加热，再进行拉伸吹塑，如图 2.14-85 所示。由于可采用多型坯模具制造型坯，型坯加热处理的高速化，拉伸吹塑周期短（约 4 ~ 6 s），成形周期仅 20 ~ 30 s，生产效率高，工艺容易控制，促进了注塑-拉伸吹塑的发展和使用。

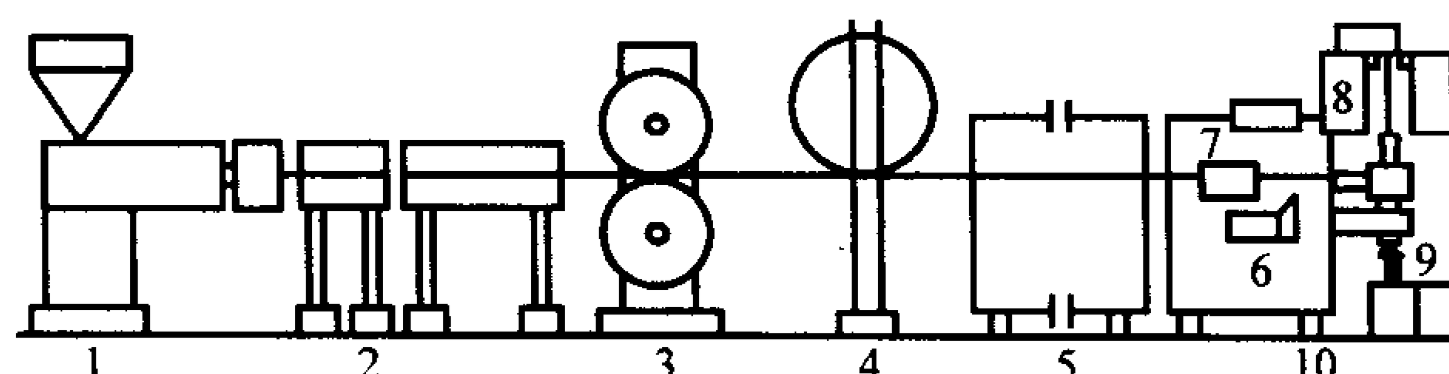


图 2.14-84 Hercules 双向拉伸（OPP）聚丙烯瓶挤出拉伸吹塑

1—挤出机；2—管材定位及冷却；3—管材牵引；4—平衡环；
5—加热烘道；6—切割装置；7—缓冲器；8—带瓶颈定位的合模装置；
9—夹具；10—自动拉伸吹塑成形机

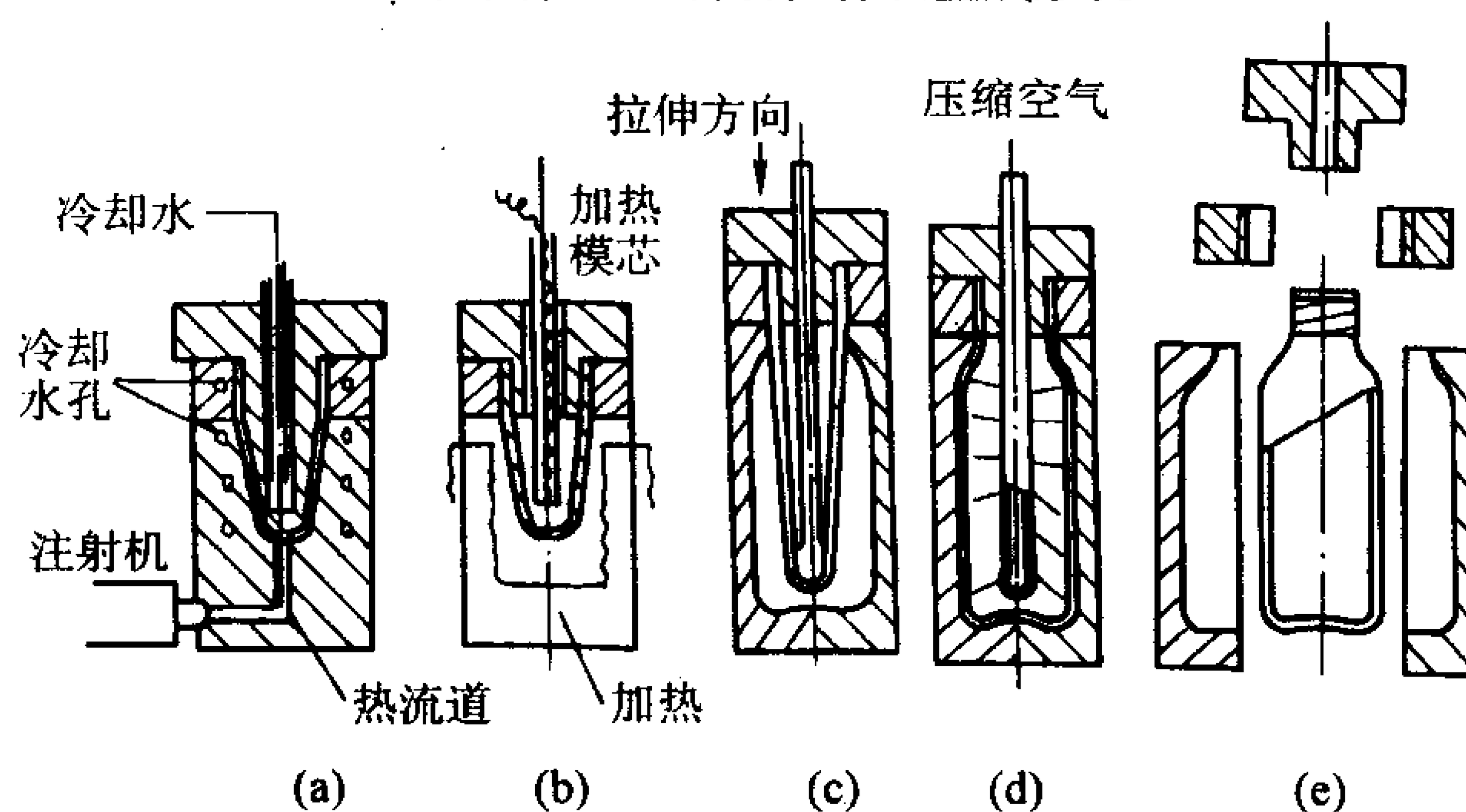


图 2.14-85 冷坯法注塑-拉伸工艺意图

（a）型坯形成（熔融树脂注入注塑模制成形坯）；
（b）型坯加热（型坯热处理至拉伸温度）；
（c）型坯拉伸（预热处理的型坯转移至吹塑模内，进行纵向拉伸）；
（d）吹塑成形（稍后导入压缩空气，吹胀，进行横向拉伸）；
（e）脱模（在保持充分压力和冷却时间后，开模取出制品）

冷坯法注塑-拉伸吹塑工艺的技术关键仍然是加热型坯的温度分布，这与热坯法比较更为突出。因为型坯在加热过程中，多数是从型坯外表面开始，外壁较内壁温度高（如图 2.14-86 所示），温差不均的型坯对拉伸和制品的性能均不利，因此必须在拉伸吹塑前调节型坯的温度分布，即通过型坯壁内的径向导热，使型坯外壁较高的热量传递至内壁，在型坯转移至吹塑模过程中，型坯外壁又与空气接触，表面温

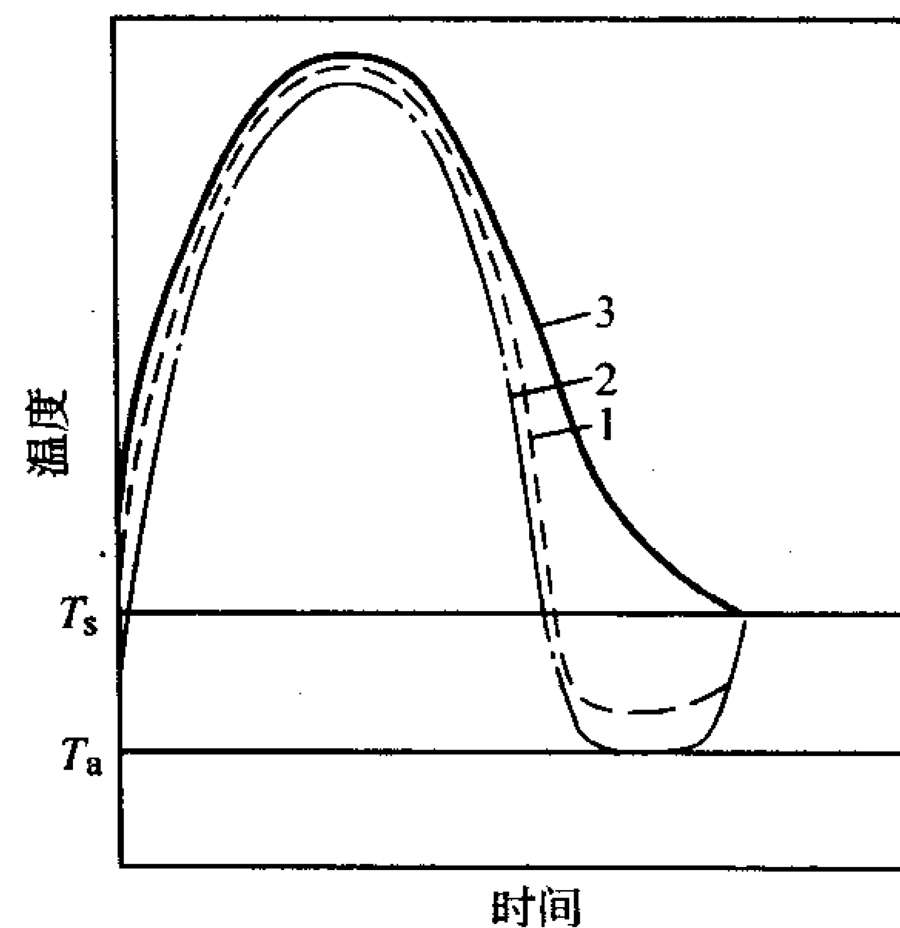


图 2.14-86 注塑-拉伸吹塑过程中型坯温度随时间变化曲线

1，2—热坯法；3—冷坯法；T_a—抗拉强度；T_s—室温

度下降，而内壁则与温度较高的空气接触变化不大，使内壁温差减小。

在冷坯法注塑-拉伸吹塑技术基础上，发展起来的“双吹法”生产耐高温瓶方法属冷型坯注塑-拉伸吹塑的新方法，见图2.14-87。

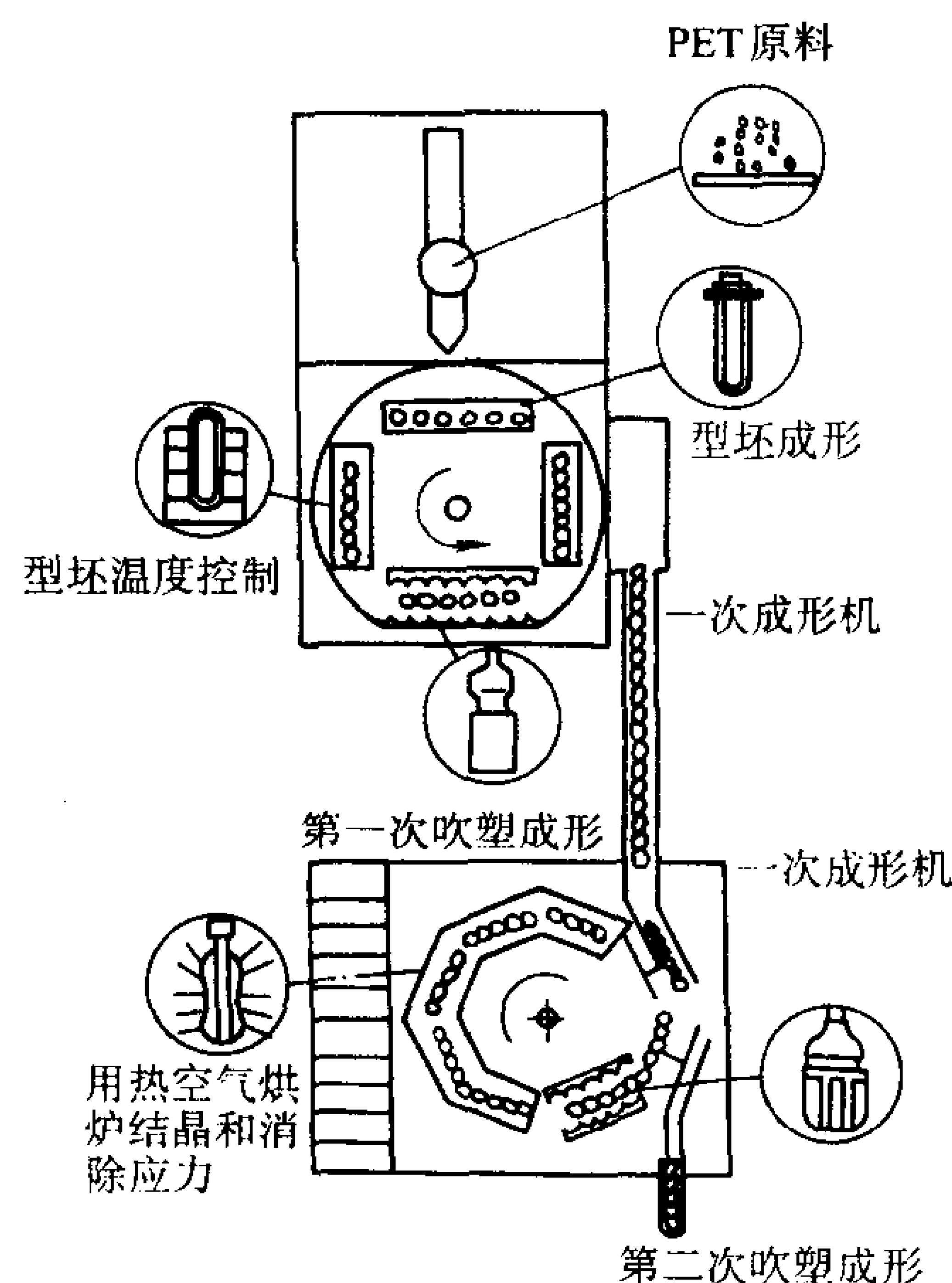


图2.14-87 热塑性聚酯“双吹法”原理示意图

“双吹法”生产系统包括两台设备，首先在第一台生产出带耐热颈部嵌件的超尺寸制品，经调热处理，热型坯进行拉伸吹塑形成双向拉伸的坯瓶（半成品），其尺寸比最终产品大，坯瓶传递至第二台设备，在220～230℃的烘炉中加热，增加其结晶度（可达40%），同时坯瓶体积缩小，松弛了第一次吹塑过程中产生的应力。坯瓶在烘炉中停留30 s后进行第二次吹塑，形成最终制品。经“双吹法”加工，可得到高结晶度、高强度、低残余应力的耐高温制品（可在90℃下灌装）。

5.3 拉伸工艺参数

无论挤出还是注塑-拉伸吹塑，预制型坯、型坯预热处理、拉伸吹塑、制品冷却都是其主要工序，其质量控制涉及树脂种类、机械设备、成形条件及制品性能要求等因素之间的关系，见图2.14-88。

(1) 拉伸温度及范围

热塑性树脂分结晶聚合物和非结晶聚合物，两类聚合物即使可用相同的加工成形方法，因分子结构不同其拉伸温度也不同。

1) 非结晶聚合物　如聚氯乙烯和聚丙烯腈，其分子定向是在高弹态下进行拉伸的结果，如图2.14-89所示。当聚氯乙烯为90℃，聚丙烯为120℃时，可使其分子链或链段局部定向，使制品的透明度和光泽度提高，耐冲击性及耐压力破裂明显改善。

对于聚氯乙烯而言，采用热坯法，在挤出-拉伸吹塑中，型坯温度从190℃冷却到90～110℃；在注塑-拉伸吹塑中，型坯温度从230℃冷却到90～110℃，聚氯乙烯在这些冷却过程中均可进行拉伸吹塑，见图2.14-90。而采用冷坯法，拉伸吹塑是将型坯重新加热到拉伸温度下进行。

2) 结晶聚合物　聚丙烯、热塑性聚酯及高密度聚乙烯这类结晶聚合物的拉伸过程比非结晶聚合物复杂得多，它既包括结晶过程，又包括分子链取向。因此不能像非结晶聚合物那样简单地从加工温度冷却到拉伸温度即进行拉伸吹塑。生成晶体是结晶聚合物拉伸有效性的基本要求，晶体的生成

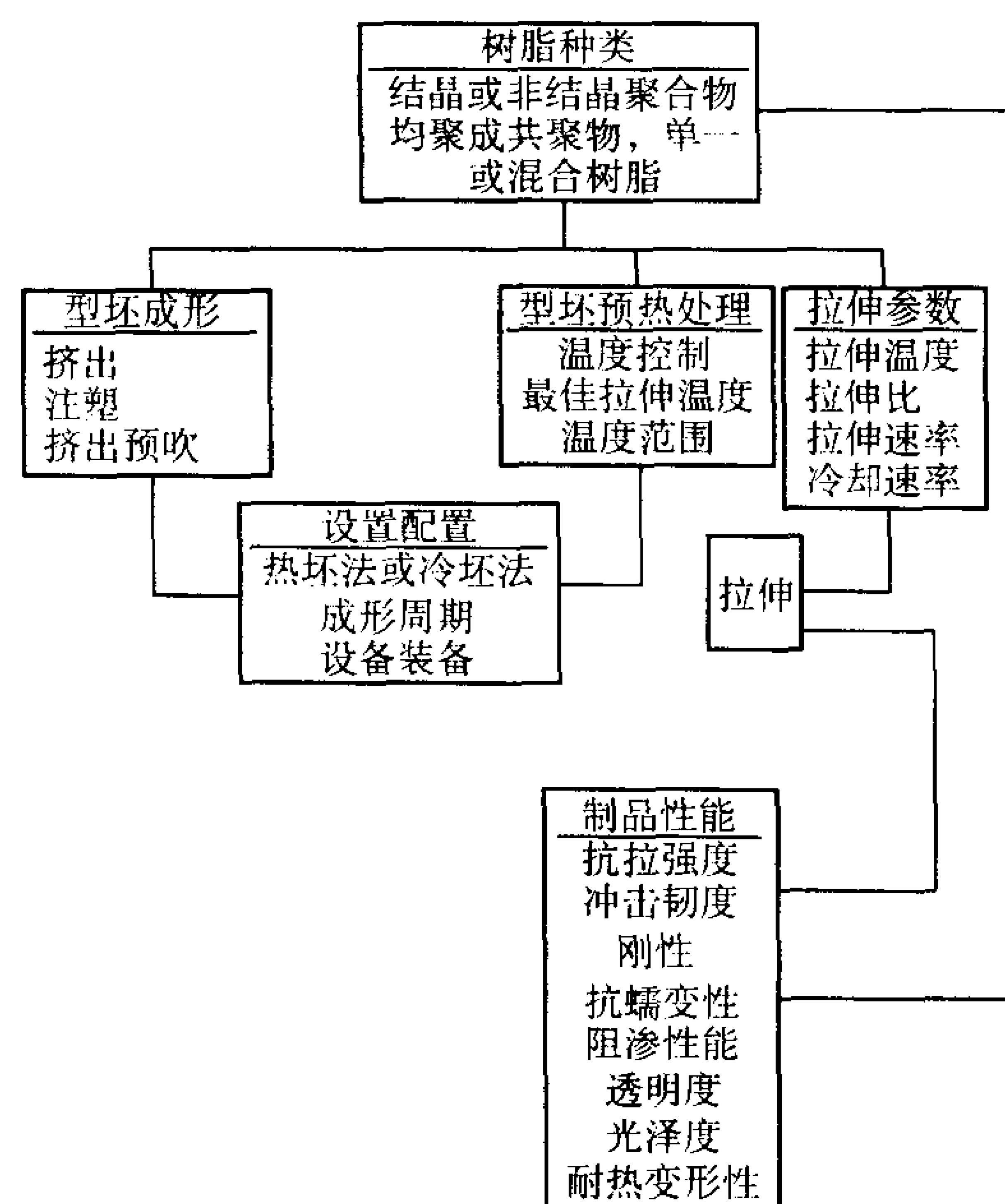


图2.14-88 拉伸吹塑的材料与拉伸工艺参数的关系

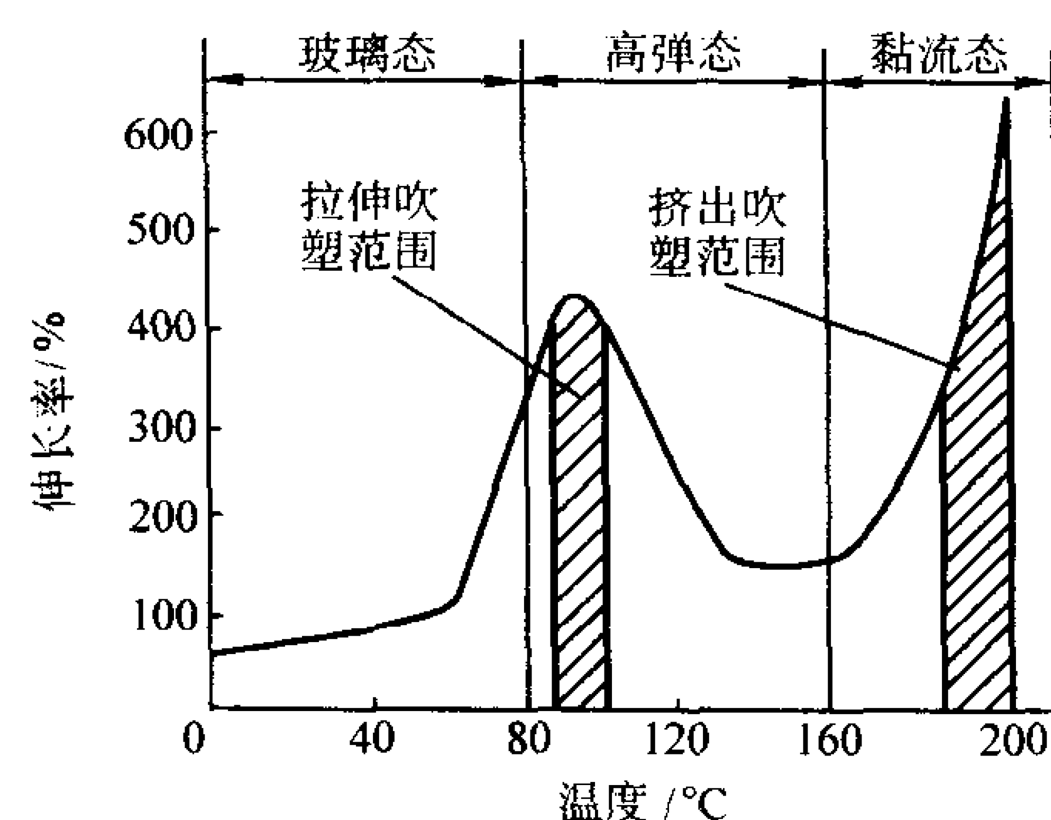


图2.14-89 聚氯乙烯的拉伸温度与形变曲线

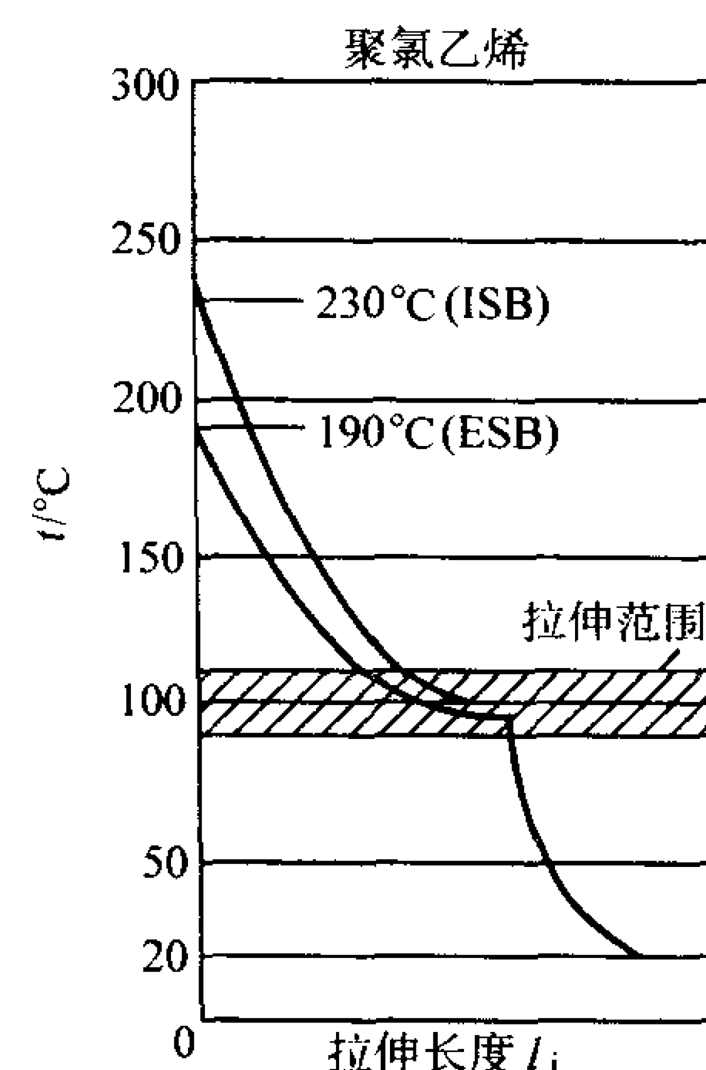


图2.14-90 聚氯乙烯热坯法拉伸吹塑过程中型坯与制品的温度变化
ISB—注塑拉伸；ESB—挤出拉伸

需要一定时间（见图2.14-91和图2.14-92）。热塑性聚酯为105℃，聚丙烯为150℃。对于热塑性聚酯，若拉伸温度过低，拉伸应力将会增大（见图2.14-93），制品易出现应力发白现象；拉伸温度过高，会使制品出现结晶雾状，但耐热性得到改善。故在80～105℃范围内都可进行拉伸。若要获得透明度高的制品，则拉伸温度范围要窄得多，同时与拉伸比有关。对聚丙烯的热坯必须进行有效的冷却，使型坯温度由210～230℃迅速降低到90～105℃（见图2.14-91），以抑制大

体积球晶的形成，然后将型坯重新加热到范围很狭窄的晶体熔点以下的拉伸温度，该温度和允许的误差范围由聚丙烯牌号决定。虽然均聚聚丙烯仅允许 ±1℃的可变范围，仍能在较低的平均温度和较宽的温度范围内可靠地拉伸成形，使工艺稳定性和安全性都得以提高。

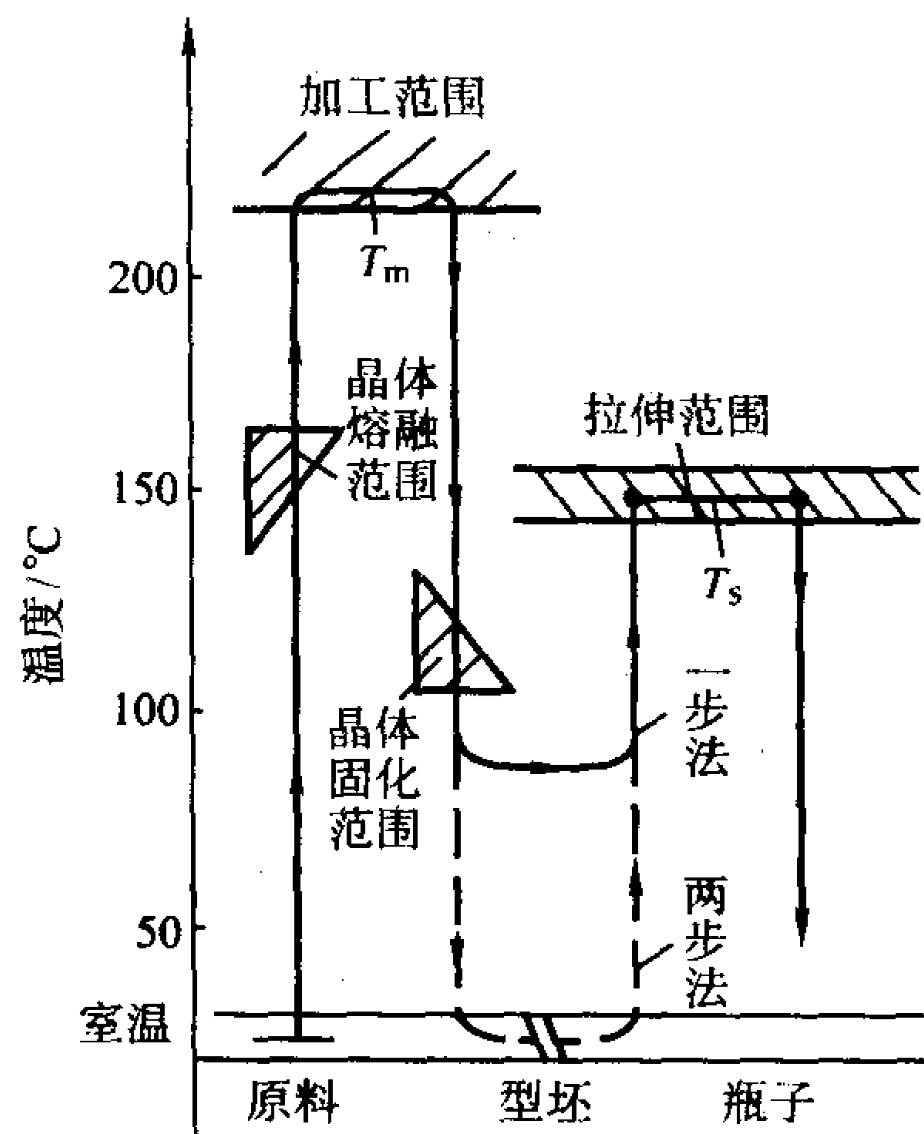


图 2.14-91 聚丙烯拉伸吹塑的温度曲线

T_m—熔点温度；T_s—拉伸温度

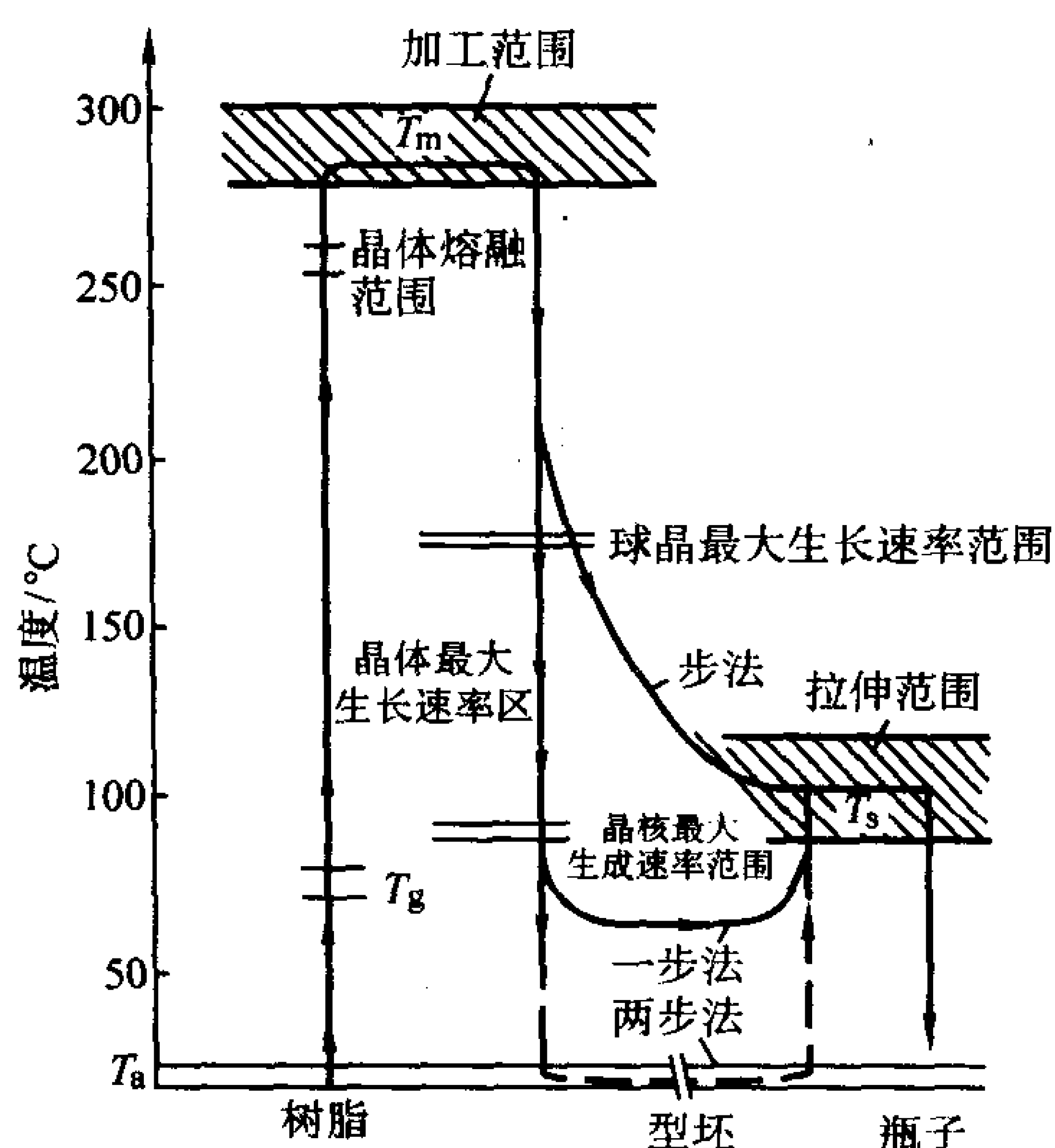


图 2.14-92 热塑性聚酯拉伸吹塑过程中的温度变化曲线

T_m—熔点温度；T_s—拉伸温度

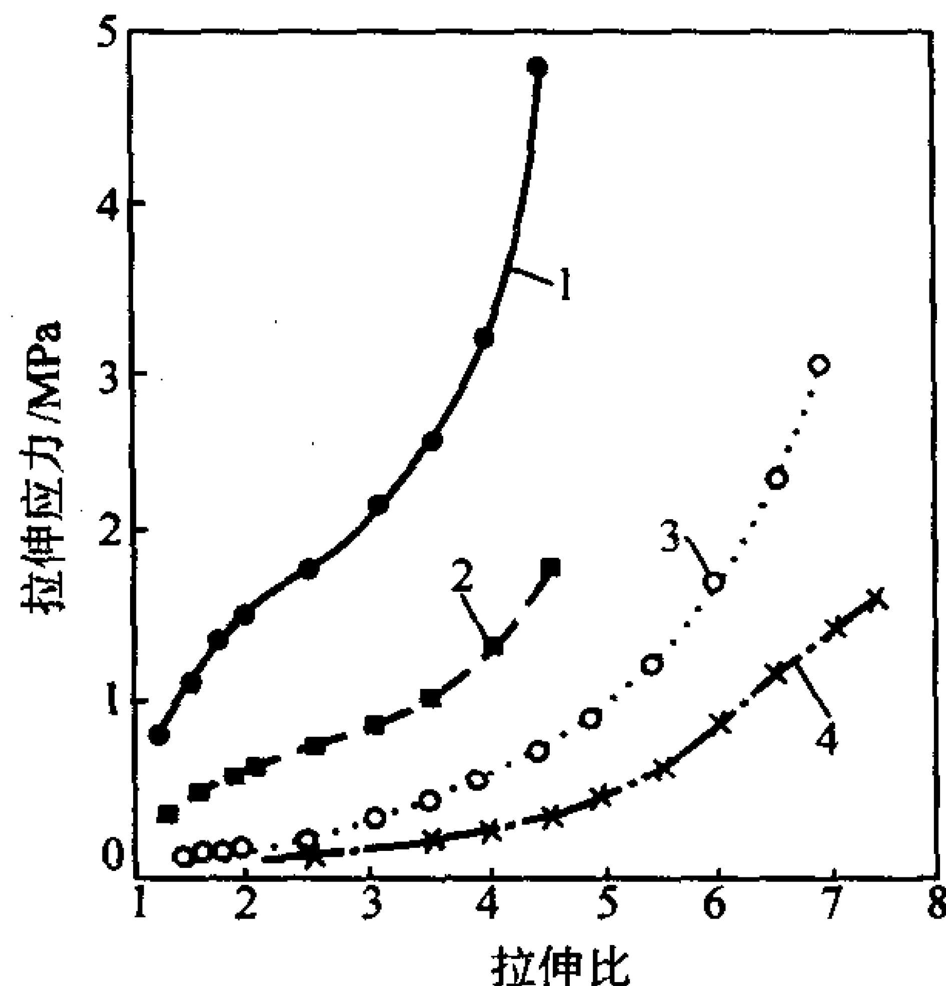


图 2.14-93 热塑性聚酯的应力与应变图

T_s—取向温度（1—80℃；2—90℃；3—100℃；4—110℃）；拉伸应变速率 ε 为 0.95 s^{-1}

（2）拉伸比

除拉伸温度、拉伸速率及制品冷却速度外（见图 2.14-88），拉伸状态由总拉伸比来决定。一般除考虑树脂的特点（断裂伸长）和拉伸装置（保证拉伸形变必需的拉力）外，在保证制品最终厚度及型坯所能达到的厚度前提下，拉伸比应尽量提高。

拉伸比是指某一尺寸的变化量与其原始量之比，见图 2.14-94。

轴向拉伸比 $\lambda_z = L_1/L_0$

径向拉伸比 $\lambda_Q = D_1/D_0$

方位角拉伸比 （壁厚变化 $\lambda_v = S_1/S_0$）

对体积不变，不可压缩的树脂 $\lambda_v = S_1/S_0 = 1$

总拉伸比 $\lambda = \lambda_z \lambda_Q$

常用树脂的拉伸比如表 2.14-24 所示。随着拉伸比提高，制品力学性能明显改善（见图 2.14-95），抗拉强度和刚性随着拉伸比提高而持续提高，较高刚性可使容器承受较大的内压力与轴向压力（制品的堆积）。但拉伸比达到临界值后，冲击韧度会降低。

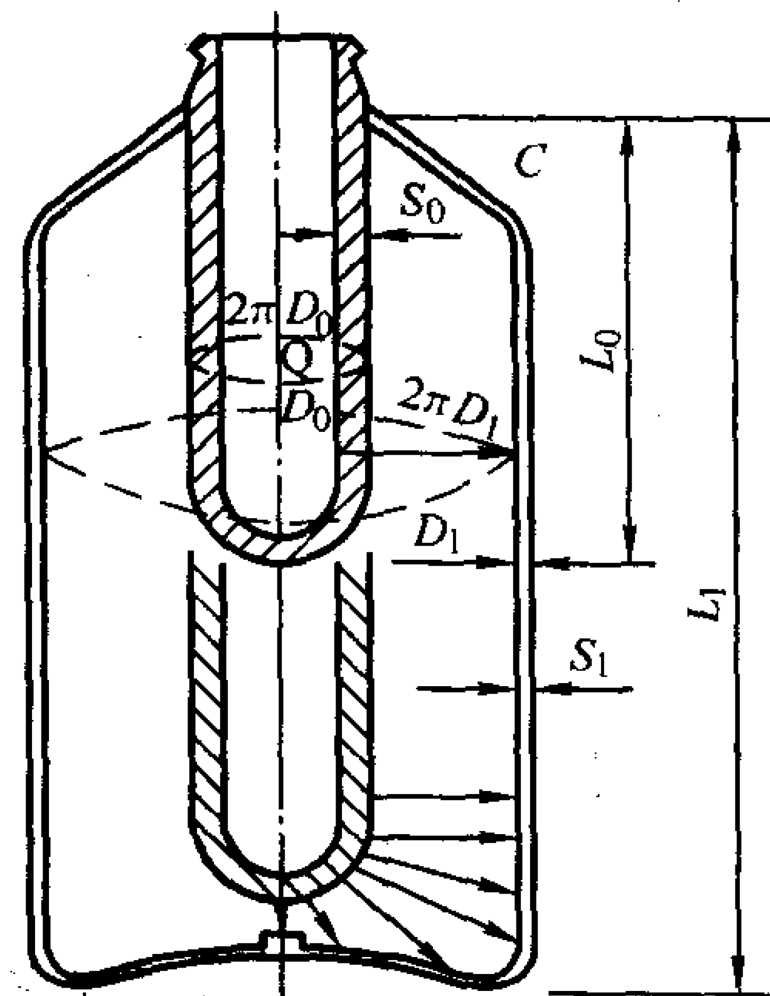


图 2.14-94 型坯与双向拉伸制品

L_1—制品长度；L_0—型坯长度；D_1—制品外径；D_0—型坯外径；S_1—制品壁厚；S_0—型坯壁厚

表 2.14-24 常用树脂拉伸吹塑的拉伸比

树脂种类	轴向拉伸比 λ_z	径向拉伸比 λ_Q	总拉伸比 λ
聚氯乙烯	1.4～2.6	4～7	5～10
热塑性聚酯	3～2	2～3	4～6
聚丙烯	1.5～2.3	3～5	6～10

轴向拉伸比（λ_z）及径向拉伸比（λ_Q）的选定与制品有关。耐内压高的制品应使 $\lambda_Q > \lambda_z$，对于堆叠性能要求高的制品则应 $\lambda_z > \lambda_Q$。拉伸可提高制品的阻渗性能，见表 2.14-25，同时还可提高制品的耐溶剂性及表面光泽度等。相应地可减少制品的壁厚，降低成本，并提高制品整体质量。

（3）拉伸速率与冷却速率

型坯拉伸吹塑时应保持一定的拉伸速率，避免分子取向的松弛，但也不能太大，否则会破坏聚合物的结构，使制品出现微小的裂缝等缺陷。型坯吹胀可采用单级（直接吹塑）或双级（有预吹阶段）压缩空气。压力要比挤出或注塑吹塑的高，是因为拉伸吹塑时型坯的温度低。型坯拉伸吹塑后，冷却速率要快，使定向分子稳定，不易松弛，取向度高。同时也能缩短生产周期。

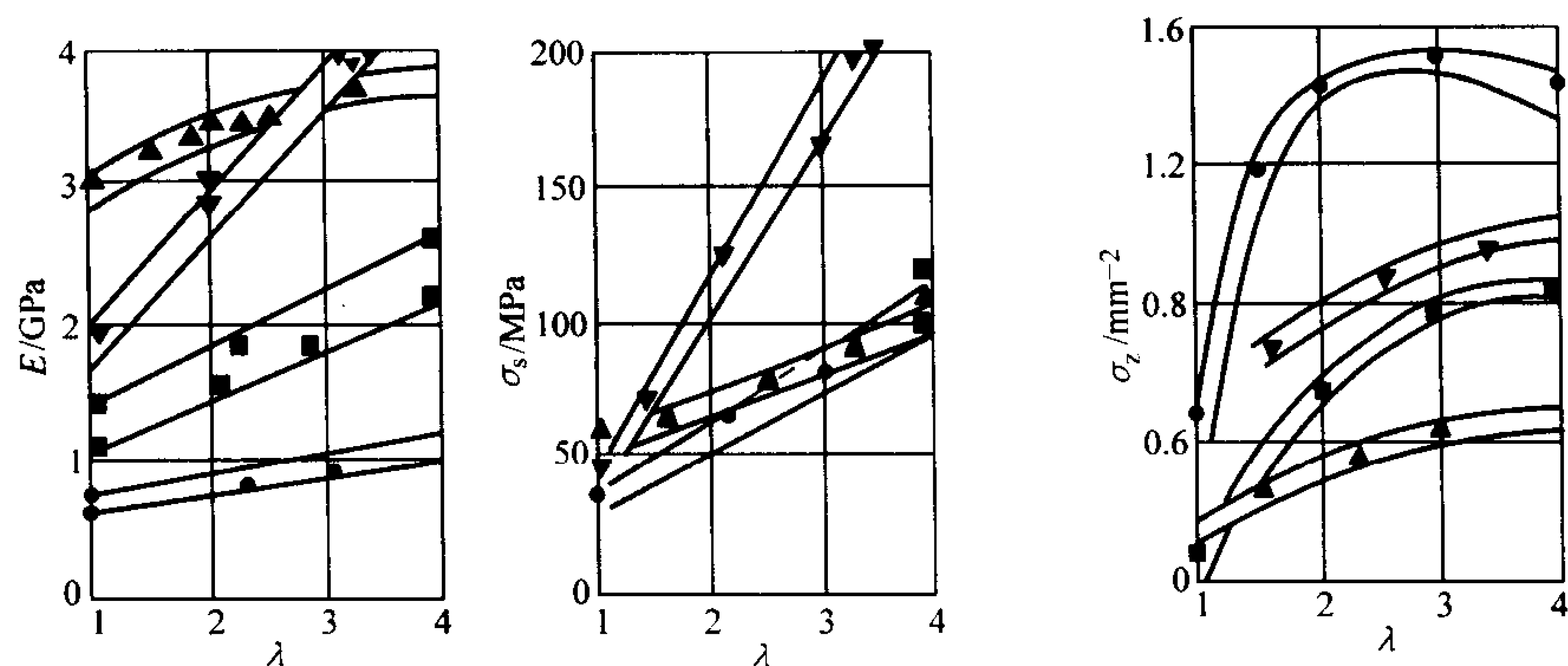


图 2.14-95 拉伸比对制品力学性影响

λ—拉伸比；E—弹性模量子；σ_s—抗拉强度；σ_z—抗冲强度

▲—聚氯乙烯（拉伸温度 93～97℃）；▼—热塑性聚酯（拉伸温度 90～95℃）；

■—聚丙烯（拉伸温度 160～162℃）；●—聚丙烯代聚物（拉伸温度 148～156℃）

6 多层中空吹塑

6.1 多层中空制品成形原理

多层中空吹塑是将同种或异种热塑性树脂分别在不同的挤出机内熔融塑化，在复合机头内复合挤出，或通过多层注塑成多层复合型坯，然后将多层型坯吹塑或拉伸吹塑制得多层复合制品（如图 2.14-96 所示）。多层中空吹塑能综合多种树脂的优点，见表 2.14-25，并在以下几个方面提高制品性能。

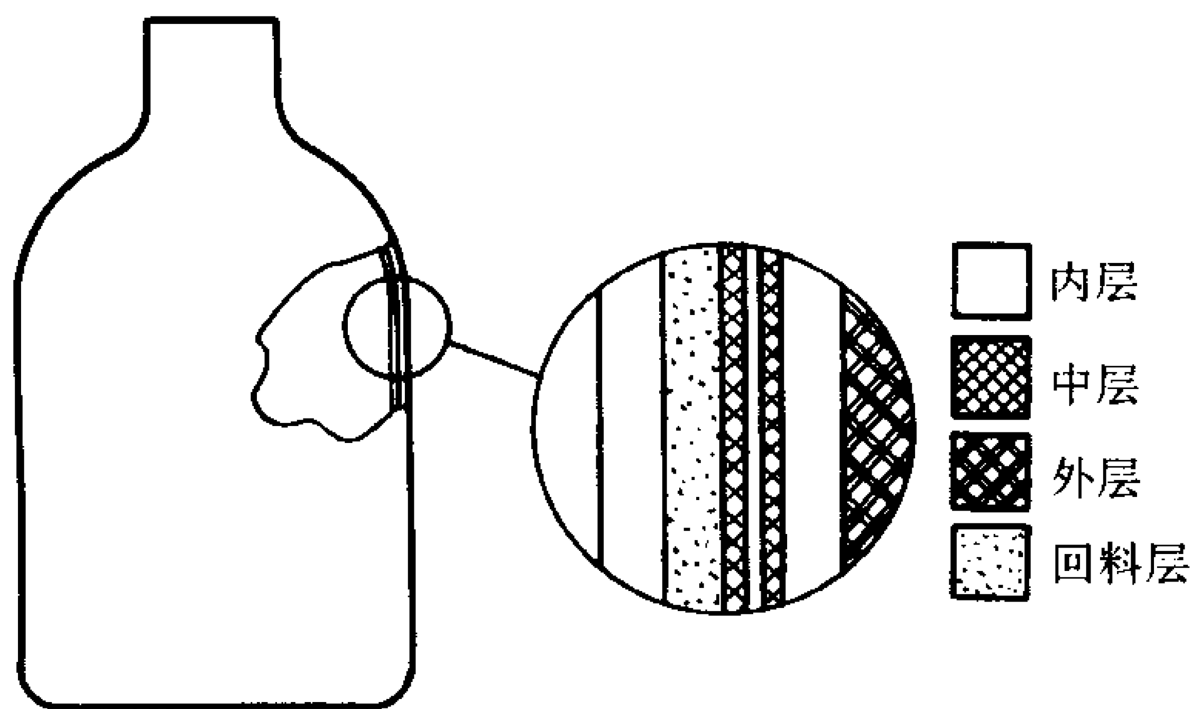


图 2.14-96 多层复合容器

1）提高制品的阻渗性 制品对 O_2、CO_2、湿气、香味与溶剂的渗透量可由按下式计算：

$$Q = KAt\Delta P/b$$

式中，Q 为渗人量，g；K 为树脂的渗透度；A 为制品表面积，m^2；ΔP 为制品壁面两侧的压力，MPa；b 为制品壁厚，mm。

对多层制品的渗透量可按下式计算：

$$1/K_t = (1/b_t)\ \Sigma b_i/K_i$$

式中，K_t 为多层制品的总渗透率；b_t 为多层制品的总厚度；b_i 为多层制品的各层的厚度；K_i 为多层制品的各层的渗透率。

2）提高制品的强度、刚度、尺寸稳定性、透明度、柔软性或耐热性。

3）改善制品的表面性能（如光泽性、耐刮伤性与印刷性能）。

4）满足强度或使用性能的前提下，降低成本。

5）吸收紫外线。

6）可在不透明制品形成一条纵向透明的视带，以观察制品内的液面。

多层制品一般由表层、内层、黏结层、功能层组成，具体层数、每层的选材及各层厚度要求根据制品而定。

表 2.14-25 各种容器的物理性能

物理性能		制品材料				
		多层材料	聚氯乙烯	聚苯乙烯	单向拉伸聚苯乙烯	单向拉伸聚丙烯
力学性能	抗拉强度	良	良	差	良	优
	伸长率	优	良	差	差	一般
	刚性	优	优	良	优	良
	耐冲击性	良	一般	一般	一般	良
	耐寒性	良	优	优	良	良
阻隔性	阻氧性	优	优	差	差	差
	耐水蒸气性	优	一般	一般	一般	优
耐热性	耐沸水性	优	差	差	差	优
	耐热强度	优	差	差	差	一般
密封性	热封性	优	良	一般	差	一般
	卷缔	优	优	差	差	优
加工特性	深吹胀性	优	优	优	良	差
	印刷性	一般	优	优	良	差
外观特性	透明度	优	优	优	优	优
耐化合物特性	耐酸性	优	优	一般	良	优
	耐碱性	优	良	良	良	良
	耐有机溶剂性	优	优	一般	差	良
	耐油性	优	优	一般	差	一般

1）基层 基层是多层复合结构的主体，一般较厚，它确定了制品的主要强度、刚度与尺寸稳定性。凡适合吹塑成形的各种树脂均可作为基层材料，通常用聚乙烯或聚丙烯。但对于要求特殊性能的制品要采用相应的基层材料，如表 2.19-26 所示。

表 2.14-26 多层中空吹塑基层树脂的选用

制品性能		树脂种类
透明性		PVC、PC、PS、SAN、PET
阻隔性	O_2	EVOH、PVDC、PA、PET、PVC、PAN
	H_2O	PP、PE、PVC、PAN、PVDC
耐化学性	酸	PE、PP、PET、SAN
	碱	PET、PC、PS、PAN、PSU
	油	PET、PC、PAN
耐热性		PC、PA、PAN
耐寒性		PE、PET、PC
柔软性		软PVC、PV、EVA

为了得到高性能的多层复合吹塑制品，取代玻璃或金属容器，需要具备高的阻渗性和力学性能。除自身的刚度、抗冲击性外层间黏接和结合缝的黏合强度外，光学性（透明度）、耐热性（食品的热灌装或蒸煮制品等）与制品成本及聚合物加工性能等都应考虑，两黏结复合层最好选择黏度差异小、黏合性能好的树脂进行复合（见表 2.14-27）。

表 2.14-27 各种树脂相互间的黏合性能

树脂种类	LDPE	HDPE	PP	PS	ABS	PVC	PC	PU	PAN	PET	PA
LDPE	好	好	好	不好	不好	不好	不好	不好	不好	不好	不好
HDPE	好	好	好	不好	不好	不好	不好	不好	不好	不好	不好
PP	好	好	好	不好	不好	不好	不好	不好	不好	不好	不好
PE	不好	不好	不好	好	好	不好	不好	可	不好	可	不好
ABS	不好	不好	不好	好	好	不好	—	可	不好	可	不好
PVC	不好	不好	不好	好	好	好	—	可	好	不好	差
PC	不好	不好	不好	不好	不好	差	好	—	好	不好	—
PU	不好	不好	不好	可	可	好	—	好	不好	可	—
PAN	不好	不好	不好	不好	好	好	好	好	好	好	—
PET	不好	不好	不好	不好	不好	不好	—	不好	好	好	好
PA	不好	不好	不好	不好	不好	差	好	—	—	好	好

2）功能层　功能层多数为阻渗层、耐热层及外观层。最多的为阻渗层，以阻隔气体（O_2、CO_2、N_2 等）、水蒸气、香味及溶剂的渗透。既阻止包装物渗透到制品外，也可阻止外界气体或湿气等往容器内渗透。阻渗性树脂有 EVOH、PVDC、PAN、PA 及 PVC 等，其透气性见表 2.14-28，均具备高阻渗性，即 25℃、65% *RH* 下，透 O_2 率小于 4 $cm^3 \cdot mm/(m^2 \cdot 24\ h \cdot MPa)$ 和 40℃、90% *RH* 的制品只有 EVOH（乙烯与乙烯醇的共聚物），PVDC（偏二氯乙烯）和 PAN（聚丙烯腈）树脂能满足要求。一般阻渗性随着温度提高而降低，上述三种树脂的热稳定性比较，以 EVOH 为最好，PAN 次，PVDC 较差。由于 EVOH 分子结构中存在羟基，因此吸湿性对其阻渗性能有很大影响，可通过选择透气率低的树脂（如 PE 或 PP）作基层，把 EVOH 包覆起来，可减小阻渗层湿度。PVDC 虽然阻渗性好，耐化学性也好，因热稳定性差，成形中熔体温度难以控制，故多用于火腿肠等的外皮，PAN 具有良好的阻渗性和耐化学性，热稳定性和受湿度影响也较好，多应用于农药、燃油箱及非食品材料；PA 对芳香烃、卤代烃、许多含氧溶剂及某些气体有良好的阻渗性，还具有良好的耐化学性、光泽及热稳定性，经改性可提高其冲击韧度，是常用的多层复合材料。

表 2.14-28 各树脂的渗透率

树脂种类	$O_2$①	$CO_2$②	H_2O③
EVOH	0.2～0.7	1.2	5.5～21.3
PVDC	0.2～3.5	1.2	0.4～0.8
PAN	2.0～3.0	1.2	14～20
PA	1.0	47	63～79
拉伸 PA	8.3		40
PET	19～35	80	7～12
PVC	20～80	120	3.5～20
HDPE	600	1 200	1.2～1.6
LDPE	1 650		
PP	600	1 800	4～6
PS	1 380	3 150	28～39
PC	190	2 900	47
拉伸 PET	10	47	4.7

① $cm^3 \cdot mm/(m^2 \cdot 24\ h \cdot MPa)$，25℃，65% *RH*。
② $cm^3 \cdot mm/(m^2 \cdot 24\ h \cdot MPa)$。
③ $g \cdot mm/(m^2 \cdot 24\ h \cdot MPa)$，40℃，90% *RH*。

耐热性树脂有 PC、PA、PP 或聚芳香酯等，这些树脂能改善制品较长时间的耐热性，使制品能在较高的温度下（90～130℃）进行热装或蒸煮消毒。

3）黏合层　由于很多树脂间热结合能力差，层间易产生剥离或破裂，影响制品阻渗性和使用，因此需有黏合层。层间黏接的方法有两种：一是采用胶黏剂，利用其活性基因对被粘接树脂有良好的亲和力（形成共价键或离子键）；另一种是在层内混入黏性树脂，其加入量应在不过分损害各层树脂的阻渗性和强度的范围内。所加黏合树脂仍需具有良好的热稳定性。EVA、EAA（乙烯-丙烯共聚物）、SBS（苯乙烯-丁二稀-苯乙烯嵌段共聚物）及离子交联聚合物都是良好的黏合树脂。

4）表面层　为了改善包装制品的表面质量、增加光泽和提高印刷性，表面常采用 PA 或通用 PS。制品表面要求不高时，为降低成本，也可用生产过程中的回收料或选择一般的树脂。

6.2 吹塑方法

（1）共挤出吹塑

共挤出吹塑中空成形所需的挤出机数量由制品层数及其复合结构是否对称等确定。例如，吹制 PP/胶黏剂/EVOH/胶黏剂/PP 结构对称的中空五层制品，可用三台挤出机供料，其中 PP 层与胶黏剂层通过分流来成形，见图 2.14-97。对非对称结构，例如 PP/胶黏剂/EVOH/胶黏剂/PE 五层结构的中空制品则要求四台或五台挤出机供料。

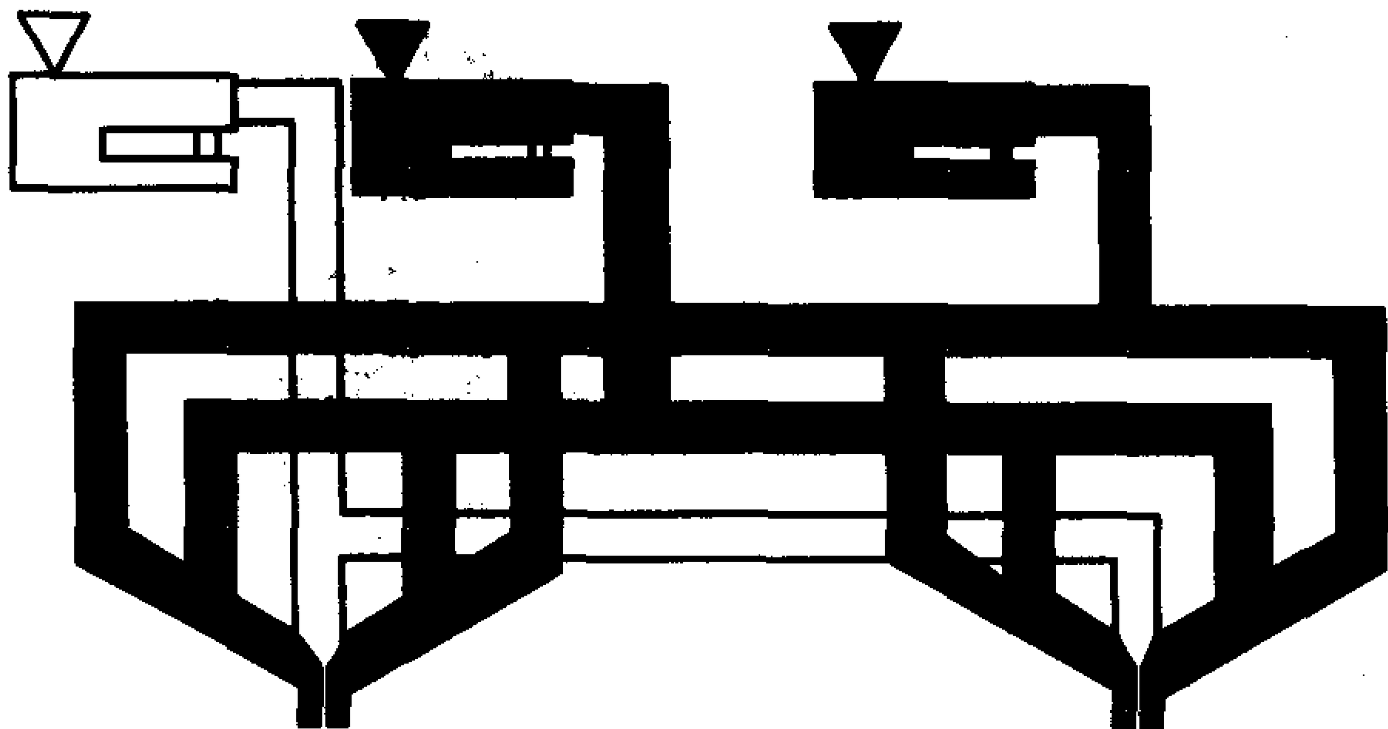


图 2.14-97 熔体的分流

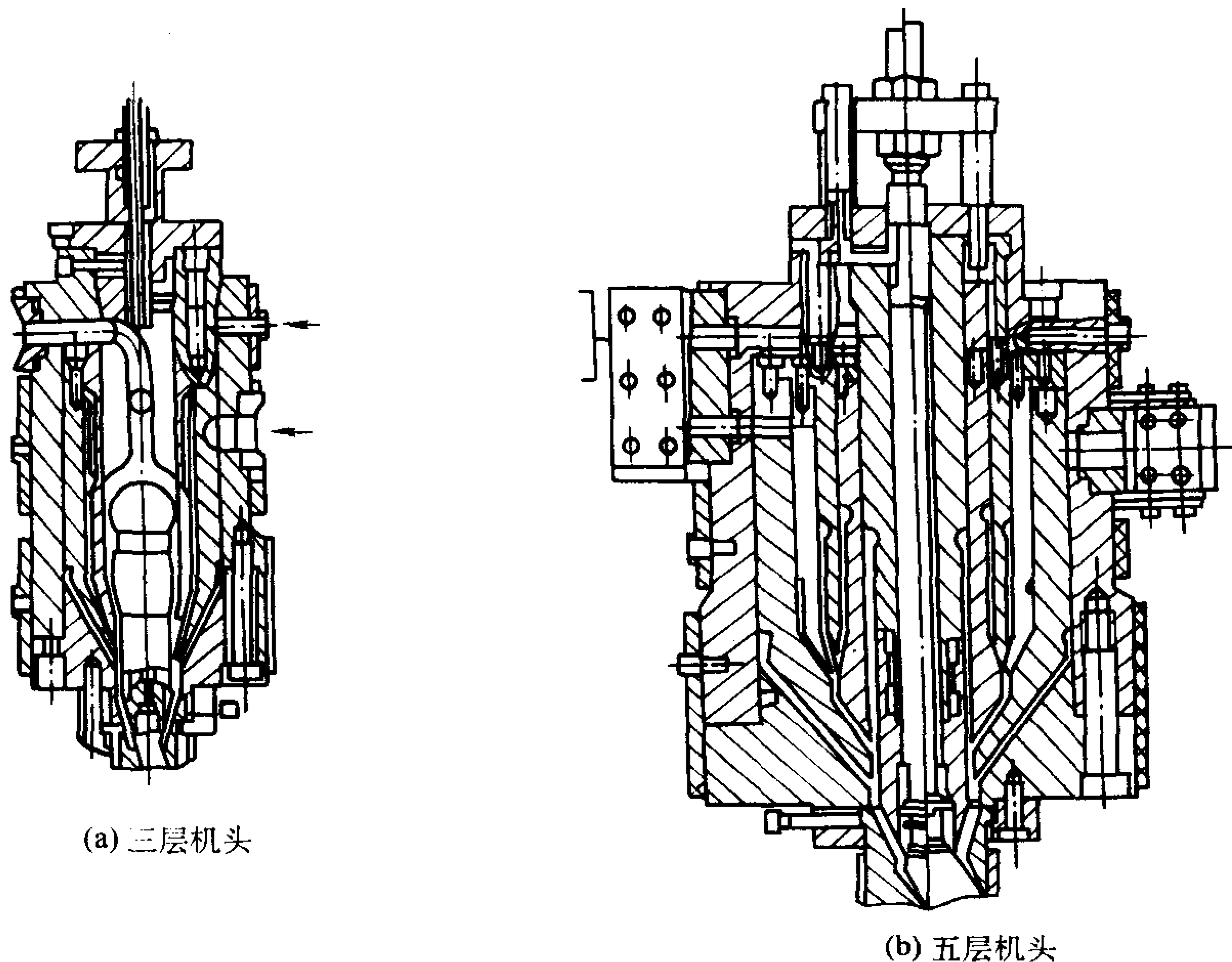
多层共挤方法制备型坯的复合机头需按要求的次序与厚度，把温度、流变性能不同的几层熔体复合成各层紧密黏合的多层型坯。常用的复合共挤机头有以下几种类型。

1）管套式共挤机头　管套式共挤机头如图2.14-98所示，是两种典型的管套式共挤机头，这类机头的各个支管同心地套在一起，可把各支管看成是并联布置。2.14-98a的三层共挤出机头中，内、外层为中心入料式，中间层则为侧向进料式。管套式机头的主要优点为结构紧凑，流道长度小，熔体停留时间短，但难调节各流道内熔体的流动和温度。需要挑选各层所用树脂，以使它们能良好地复合。这类机头较容易地把各层汇合线排列成一线。

2）积木式共挤机头　积木式共挤机头如图2.14-99所示，由各组块层叠而成，最上面的支管形成内层，然后从上往下由内往外顺序地把各层复合在一起。这类机头结构简单，易于调节各层流道内熔体流动和温度，各层熔体汇合线的布置较灵活，适应性较强，可排齐或错位，同时可复合性能差异较大的熔体。这类机头的缺点是流道较长，尤其层数较多时。

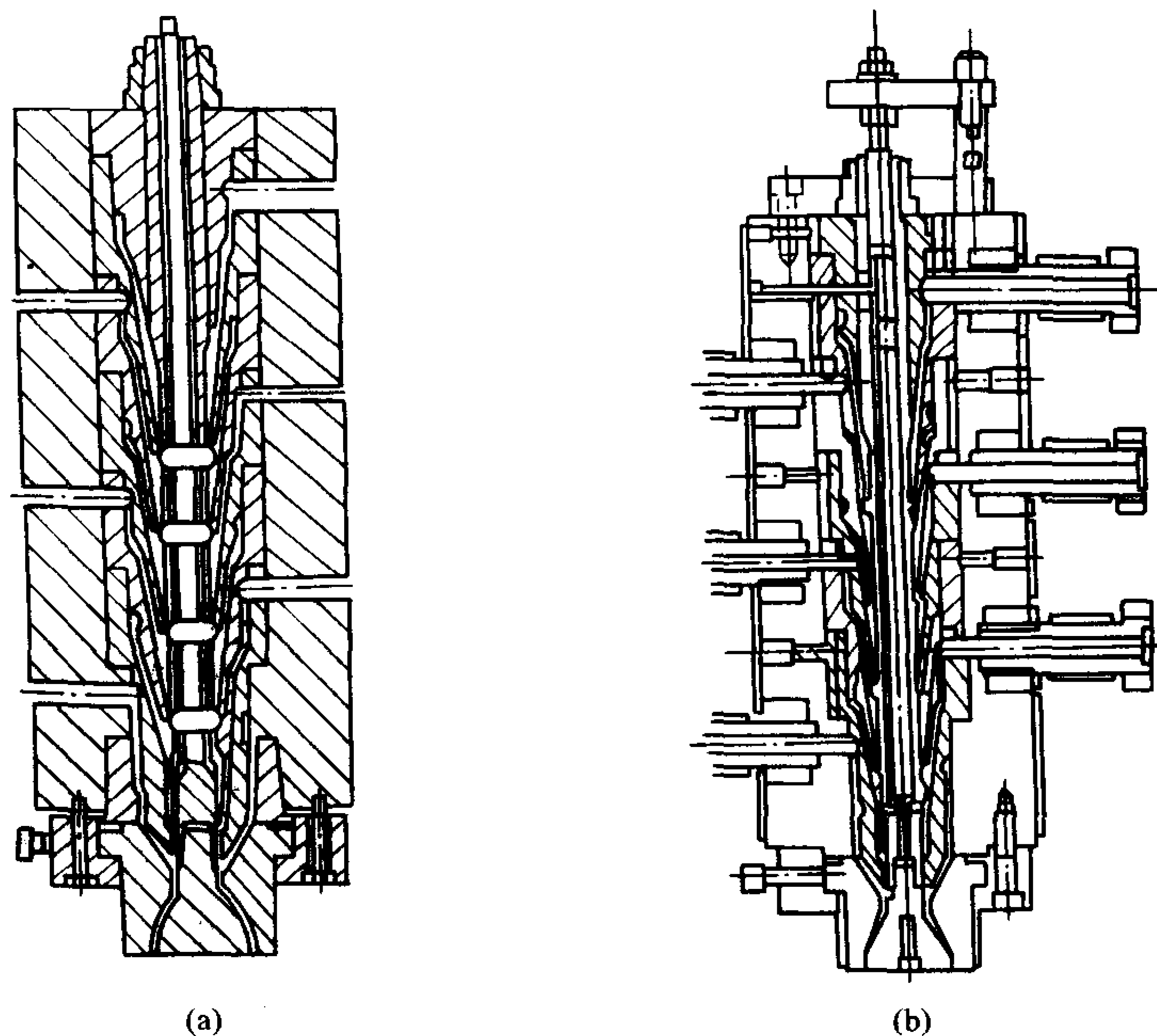
3）支管式共挤复合机头　支管式共挤复合机如图2.14-100所示，多为侧进料式。进入复合机头的树脂熔体经支管径向分流，从径向逐步地流向轴向。这种支管也有环形、心形及螺旋形三种。

图2.14-100a为环形支管式机头，熔体从进料端至汇合端，支管的周向流道截面逐渐减小（图2.14-100b）。图2.14-100c给出了单个支管零件的结构。图2.14-100也采用环形支管。图2.14-101为心形支管式机头，此机头的内层通过双心形支管以交叉流动来形成，因此机头的自洁性好，适合多种聚合物（包括热敏性聚合物）、成形直径范围宽（15～180 mm）的型坯，螺旋支管复合机头（图2.14-102）为积木式结构，而每一组又为管套式结构。



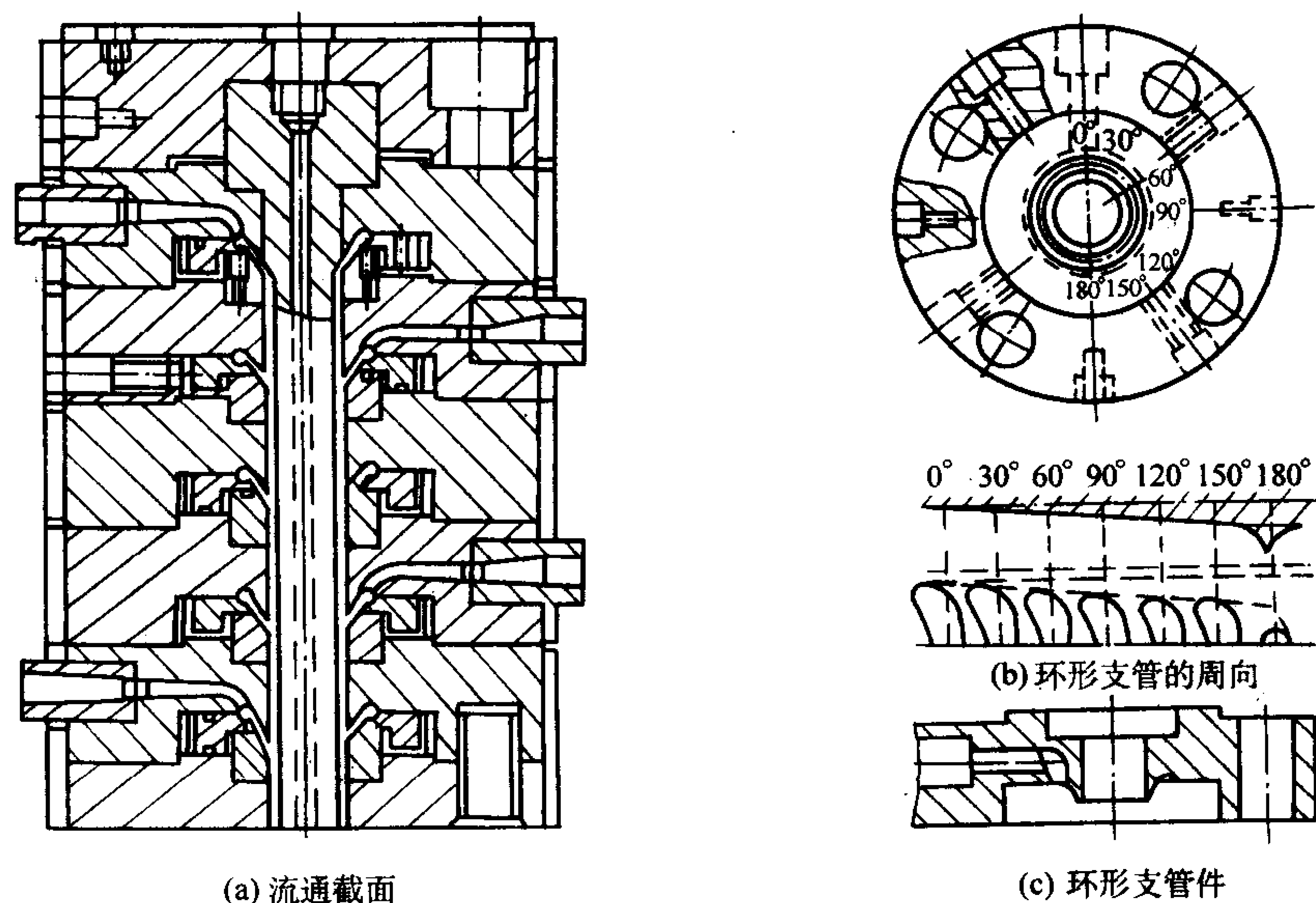
(a) 三层机头　　(b) 五层机头

图2.14-98　管套式共挤复合型坯机头



(a)　　(b)

图2.14-99　积木式共挤复合型坯机头



(a) 流通截面

(b) 环形支管的周向

(c) 环形支管件

图 2.14-100 环形支管式共挤型坯机头

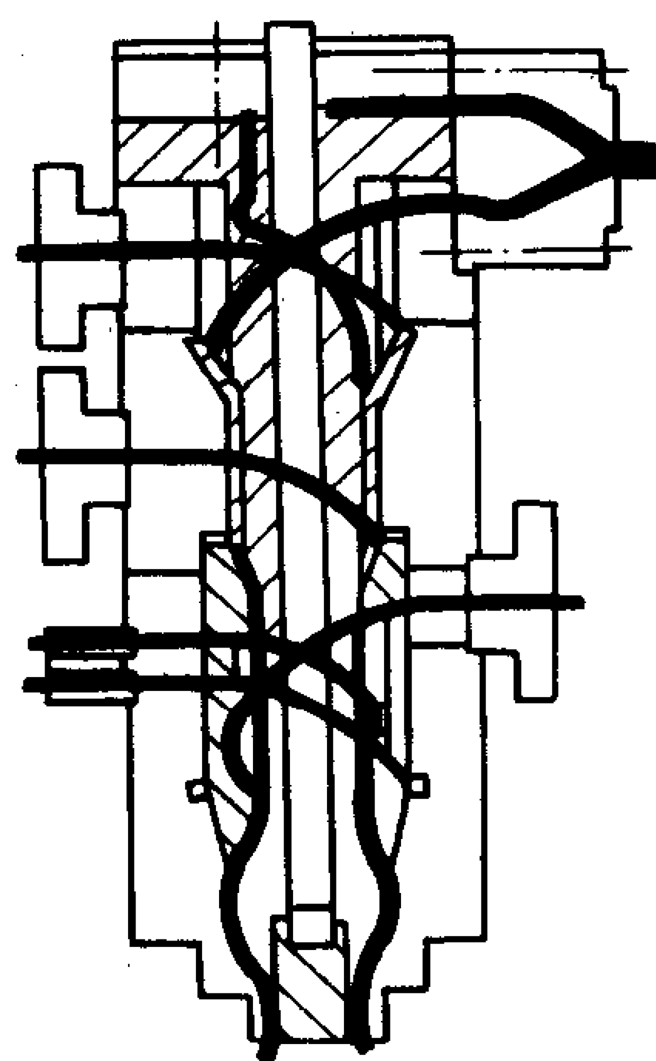


图 2.14-101 心形支管式六层共挤出型坯机头

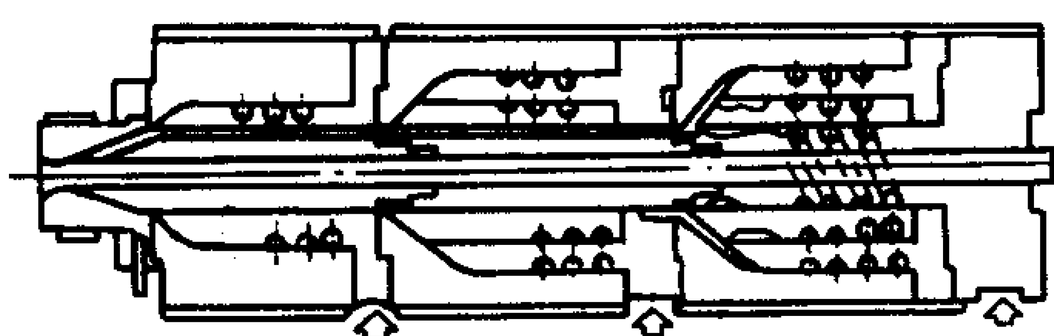
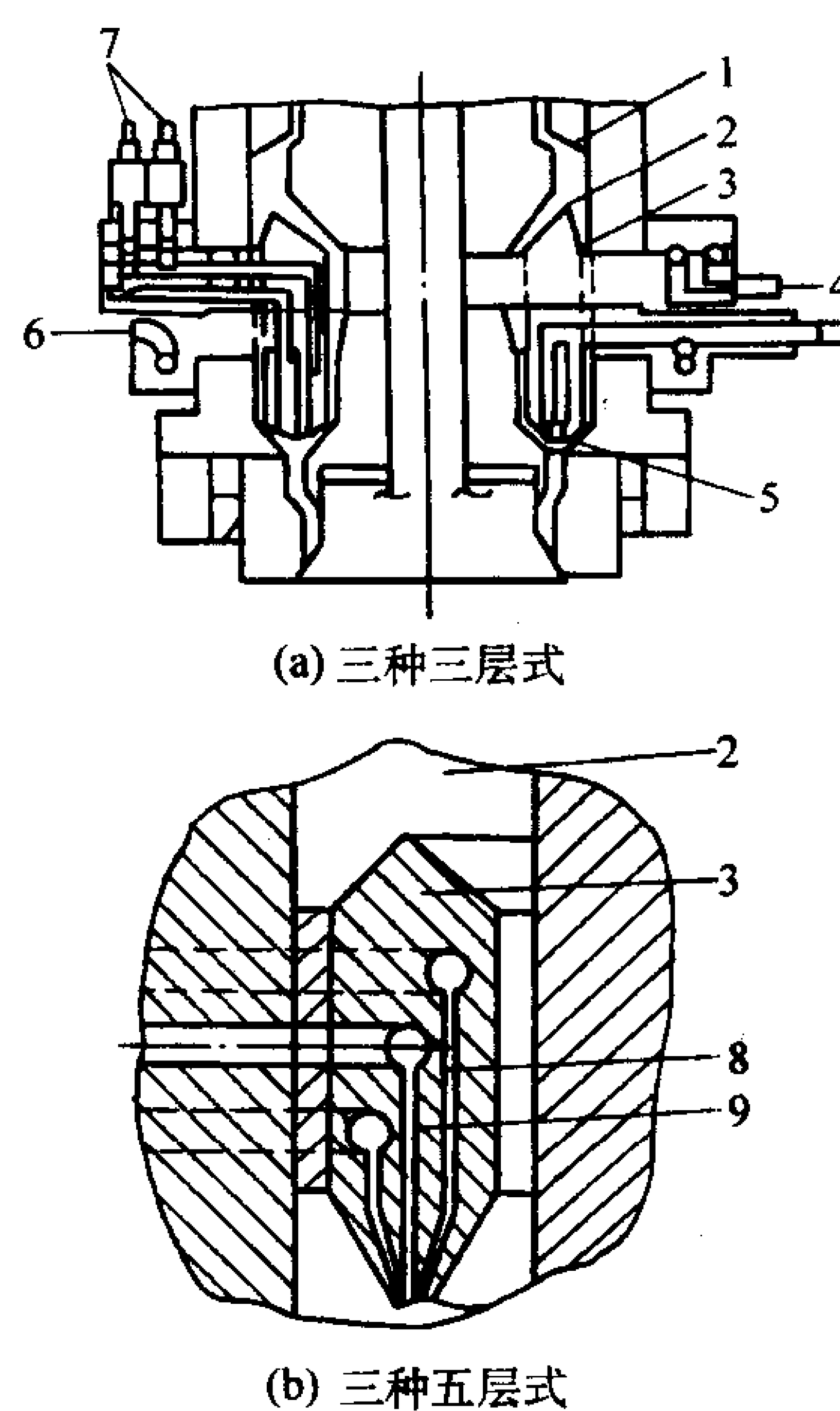


图 2.14-102 螺旋支管式六层共挤出型坯机头

4）储料缸式共挤复合机头 多数较大型中空制品（如 200L 的 HDPE 三层包装制品），均采用储料缸式共挤复合机头，如图 2.14-103 所示。可在短时间内挤出大容量的熔体，减少型坯的延伸，优化型坯的轴向壁厚分布，通常有 2～5 层，各料层的储料腔呈同心环式布置，用环形活塞把各储料腔熔体均匀挤出并在模口前复合，通过对各层熔体挤压速度的程序控制，可调节各层壁厚。五层式机头已用于 HDPE/胶黏剂/PA/胶黏剂/HDPE 汽车燃油箱的型坯制造。

5）共挤复合机头型坯调节 它包括型坯厚度调节和温度



(a) 三种三层式

(b) 三种五层式

图 2.14-103 储料缸式共挤型坯机头

1—环形活塞；2—主储料缸；3—支架；
4—胶黏剂入口；5—汇合区；6—阻渗层入口；
7—流量调节；8—黏合层；9—阻渗层

调节。为保证型坯质量，要求其壁厚均匀，需要调节型坯的各层及其总厚度。由于总厚度与各层厚度有关，复合型坯的总厚度可按单层型坯厚度调节方法进行，而各层厚度则只能通过调节各熔体流动来保证（这与各层温度有关）。积木式共挤复合机头较易调节各层流动，调节方法有径向与轴向两种。在各层流道与出口处有可挠性弹性调节环，径向调节各层的流道间隙而改变流量，图 2.14-104 和图 2.14-105 所示的机头在芯轴上对应每层流道出口设置一节流环，轴向移动芯轴既可调节每层流道出口的间隙，控制各层的流动，也可以通过齿轮传动机构轴向调节部分熔体流动（如图 2.14-106）。另外，图 2.14-107 为调节管套式三层复合机头中内外层流道出口间隙的方法，其调节过程是：先拆出芯棒和口模，转动

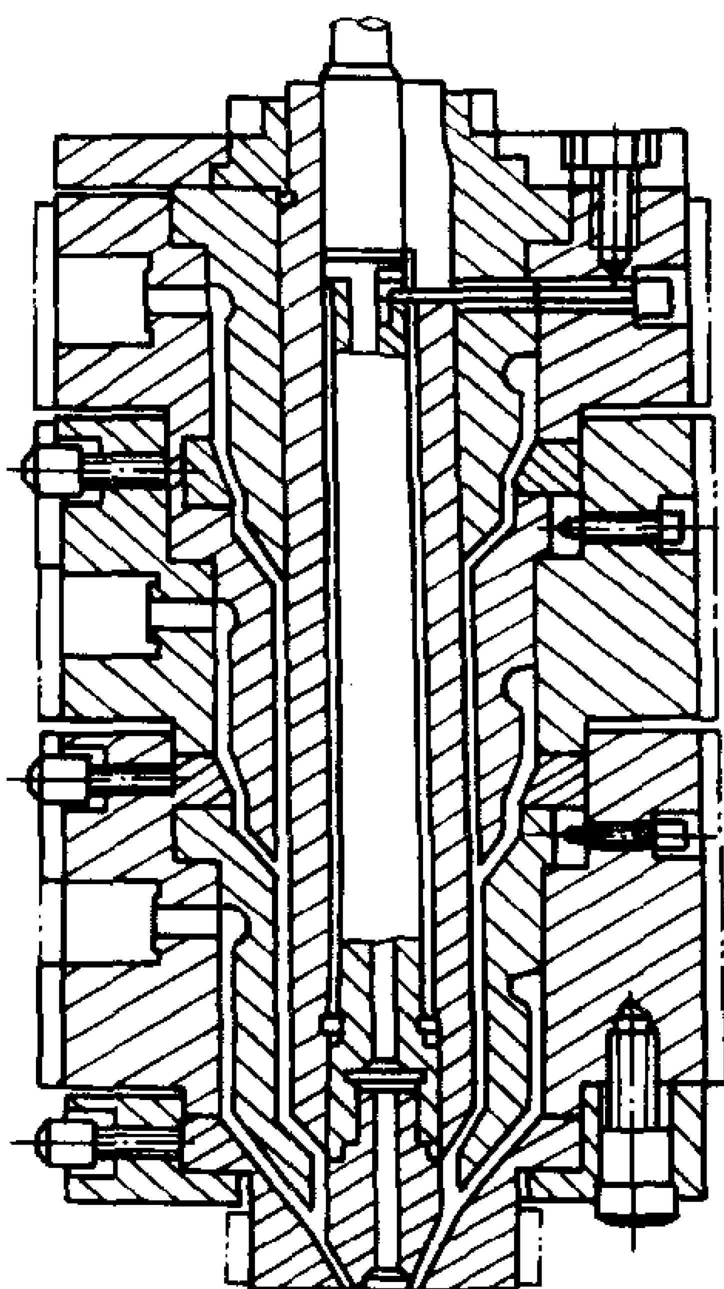


图2.14-104 径向调节各层熔体流量的共挤复合机头

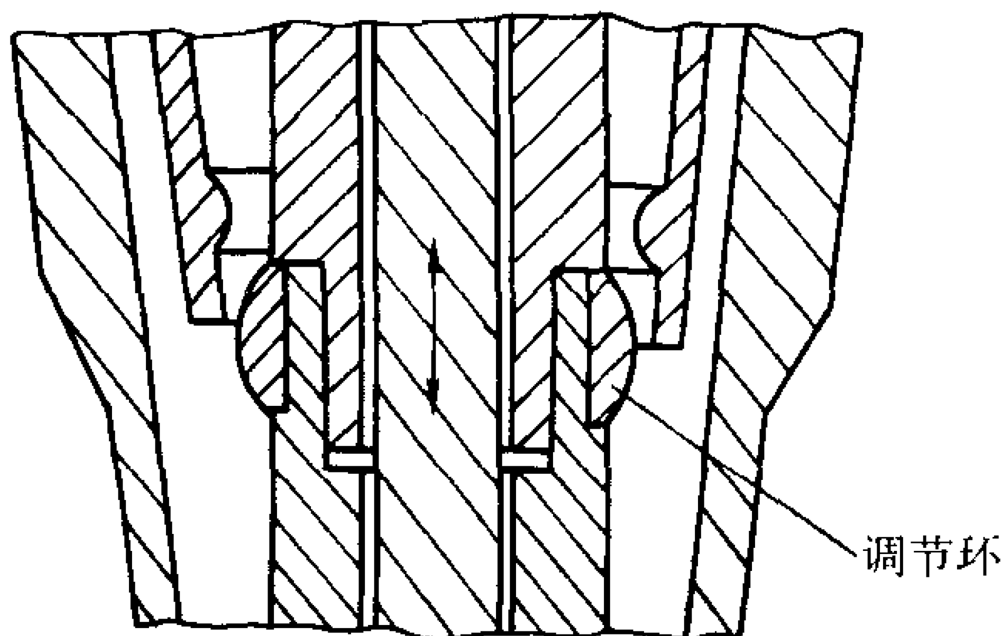


图2.14-105 轴向调节各层熔体流量的共挤复合机头

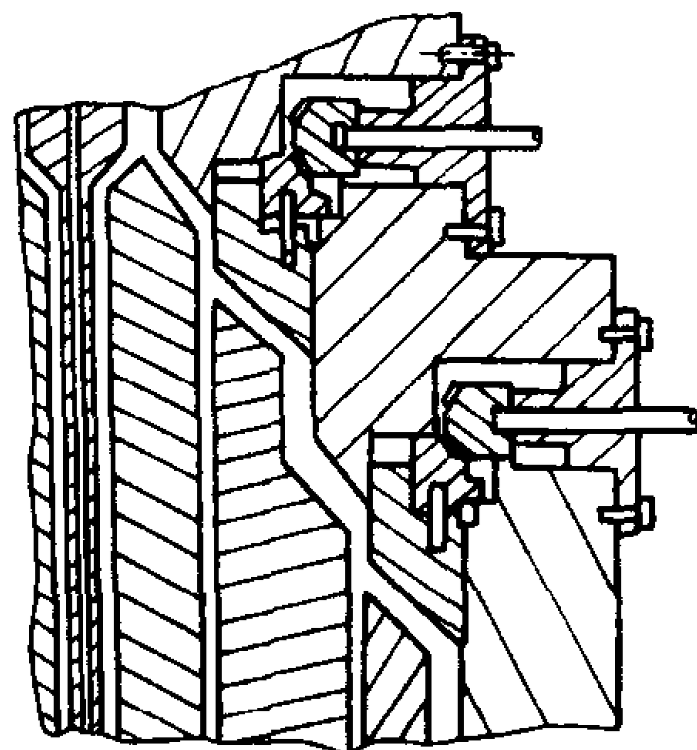


图2.14-106 通过齿轮传动机构轴向调节部分复合熔体层的流动

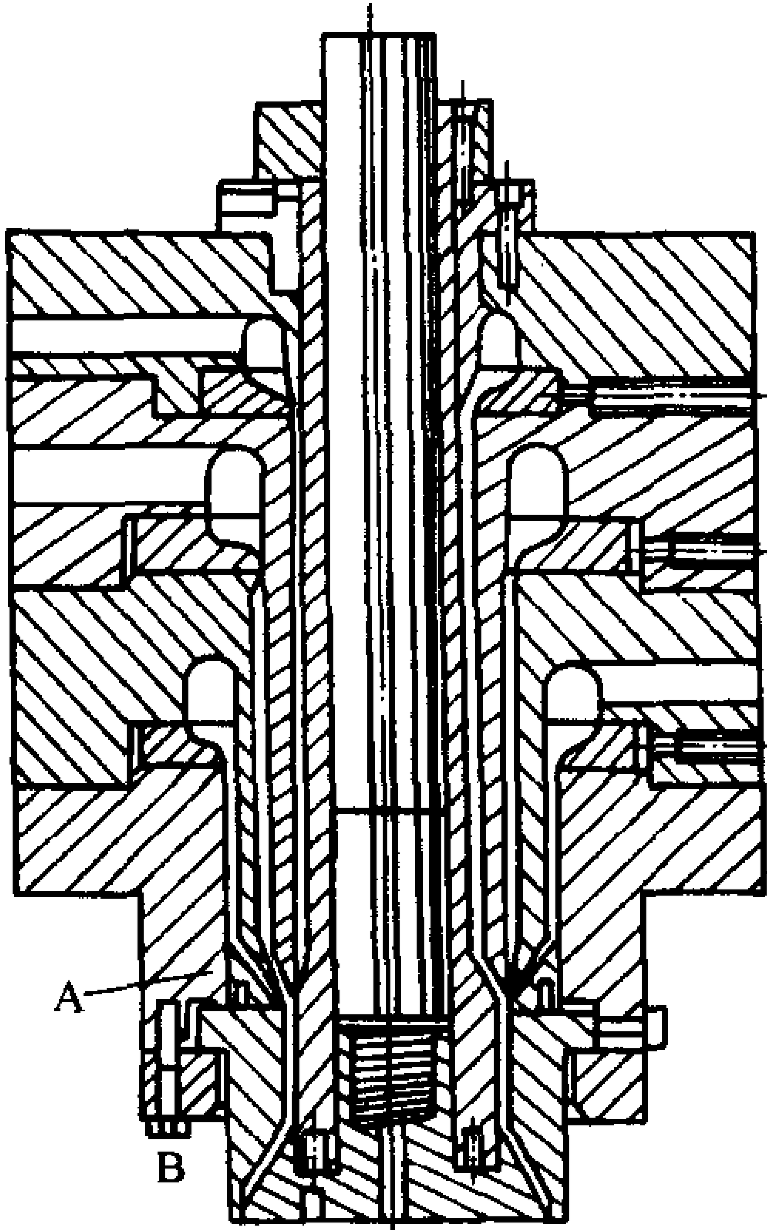


图2.14-107 管套式共挤复合机头中的熔体流量调节方法

套A和套B使之轴向移动，从而分别调节外层和内层流道出口间隙。

(2) 共注塑吹塑

共注塑吹塑也可以成形多层容器，关键在于共注塑型坯的成形，采用的方法有以下几种。

1) 单流道 图2.14-108为单流道共注塑过程。开始时，喷嘴关闭，两台注塑机分别将不同种类树脂各自预塑，合模后转动喷嘴阀先注入表层熔体树脂（图2.14-108a），接着再转动喷嘴阀，表层熔体停止流动，再注入芯层熔体使表层熔体贴紧模腔，形成均匀的薄层（图2.14-108b）。在保压下，再注入少量表层熔体，使浇口的芯层熔体完全注入模腔内且表层完全封闭芯层（图2.14-108c）。以上三个阶段均为普通高压法注塑，之后转动喷嘴阀停止注塑，进入保压，冷却，待表层适当固化后启模（图2.14-108d），成为多层复合型坯。

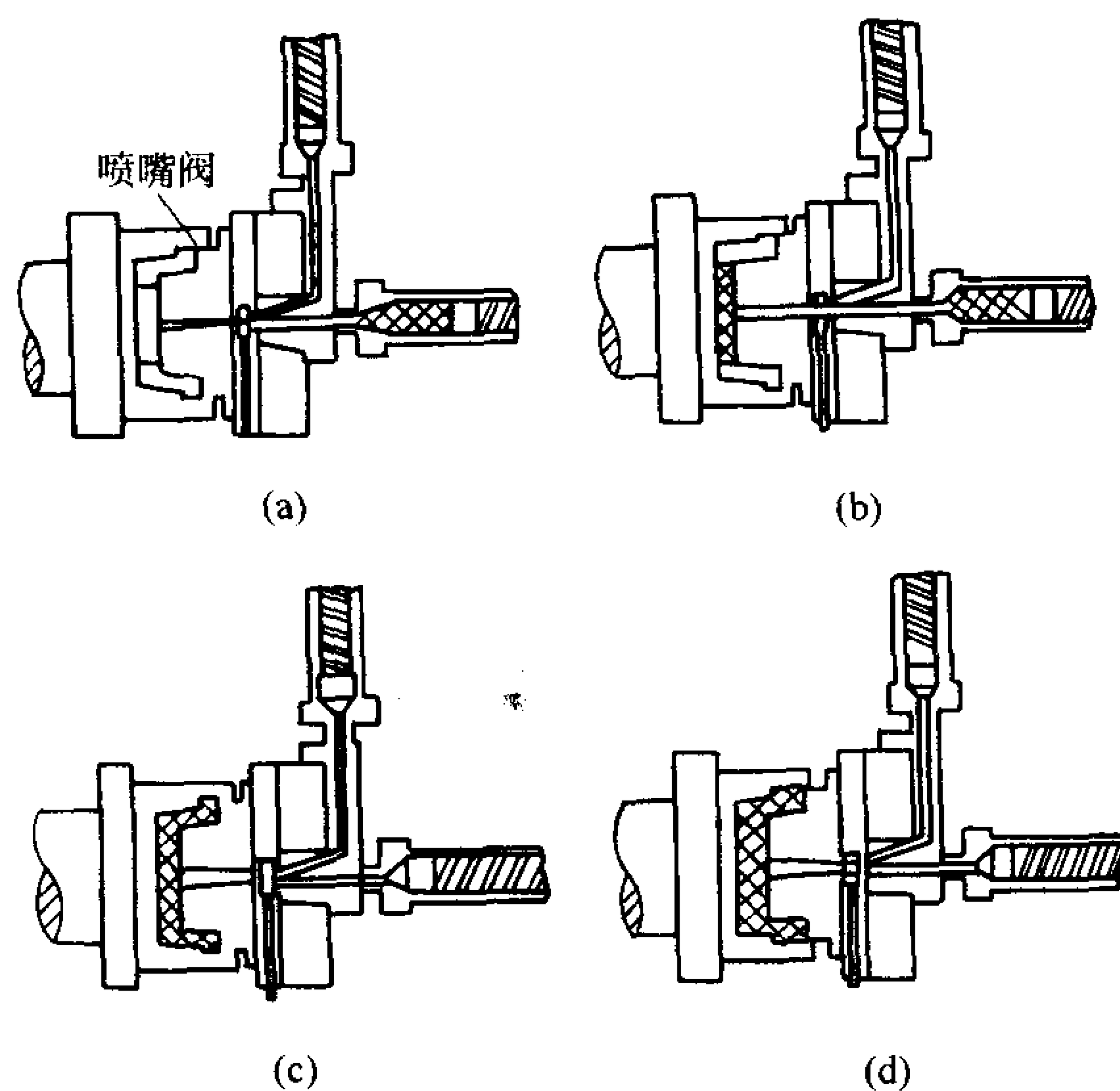


图2.14-108 单流道共注塑过程

2) 多流道 图2.14-109为三流道封闭式喷嘴。其共注过程见图2.14-110，开始时芯轴套筒均处于上限位置，这时熔体不能注入模腔内，芯轴向下退回，注入一定量的表层熔体后，套筒向下退回，再注入芯层熔体，并同时注入外表层熔体（如图2.14-110a）；注塑过程控制一定的时间，芯轴往上推进，以停止注入内表层熔体，这时仍在注入芯层与外层熔体（如图2.14-110b）；之后，套筒往上适当推进，以停止注入芯层熔体，但外表层熔体仍在注入；接着套筒再推进，以停止注入外表层熔体（如图2.14-110c），这样即可成形芯层完全被内、外表层封闭的三层型坯。图2.14-111为五层型胚的共注塑过程和五流道封闭式喷嘴（图2.14-112）。

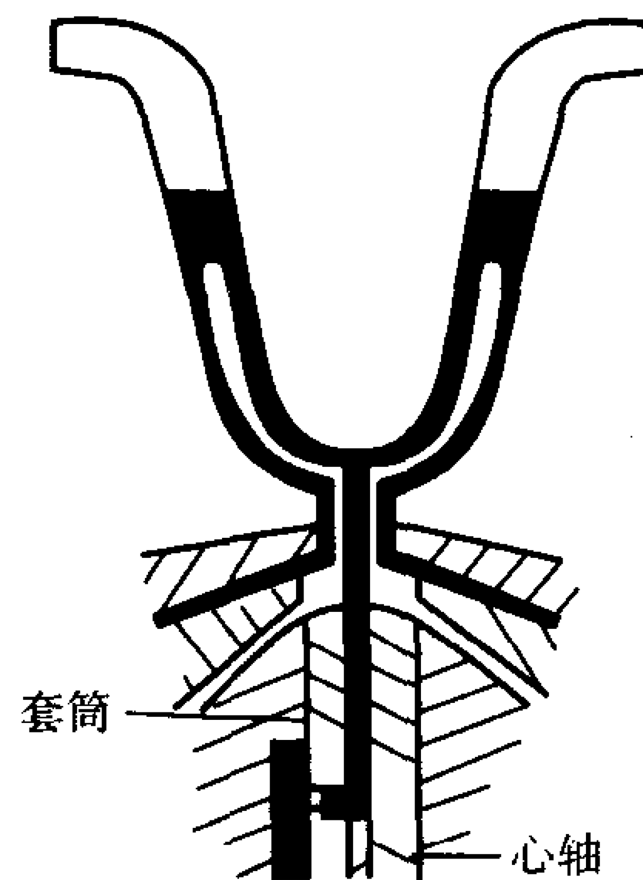


图2.14-109 三流道封闭式喷嘴

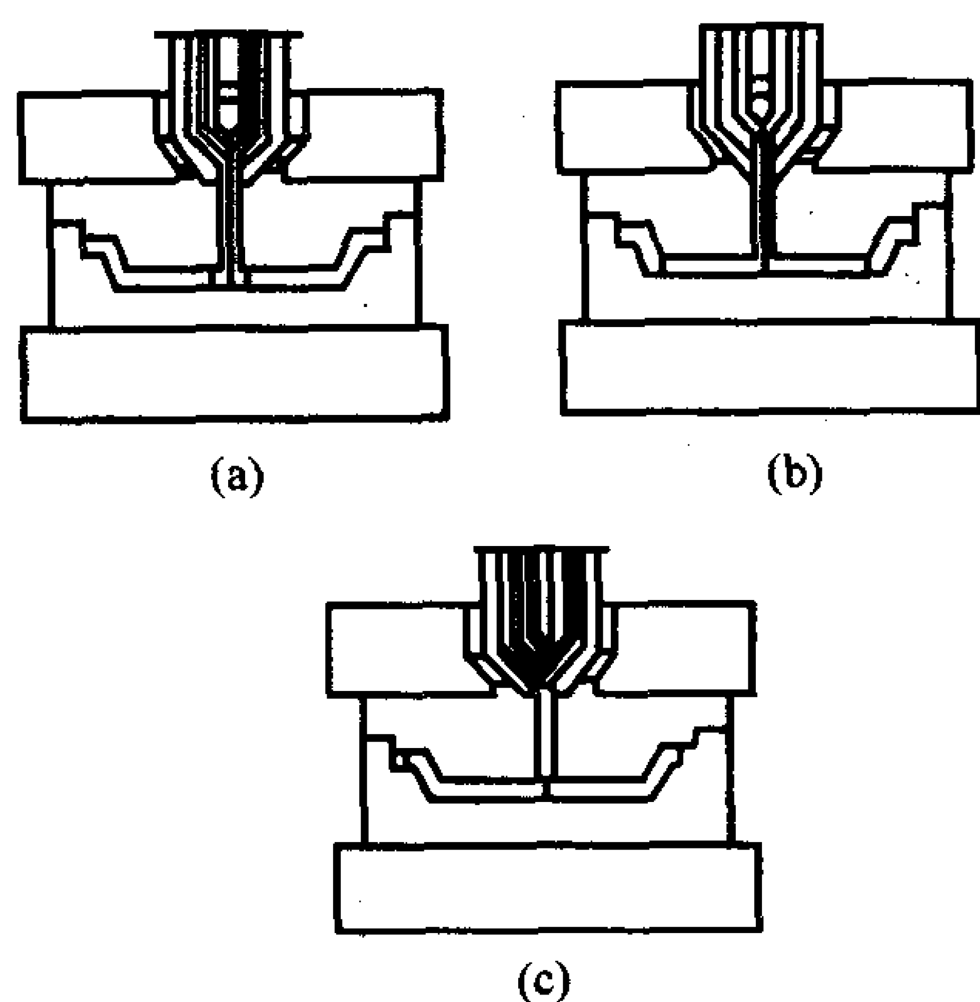


图 2.14-110 三流道注塑过程

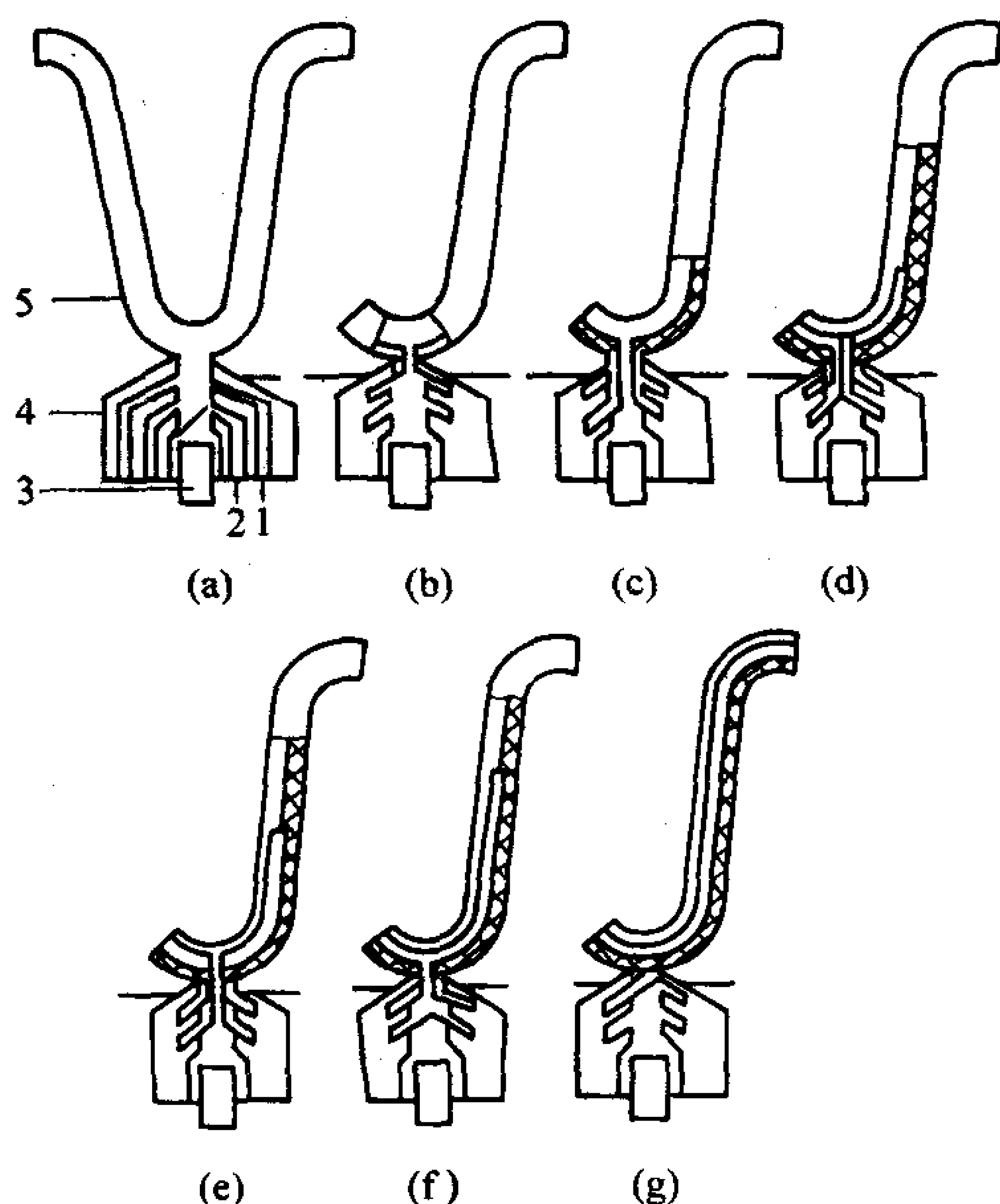


图 2.14-111 五层型坯的共注塑过程

（a）注塑前；（b）基层进入模腔；（c）阻渗层进入模腔；（d）一层中间层进入模腔；（e）两层中间层按程序进入模腔；（f）内基层停止流动；（g）阻渗层停止流动
1—外基层；2—阻渗层；3—内基层；3—喷嘴；4—模腔；5—阳模

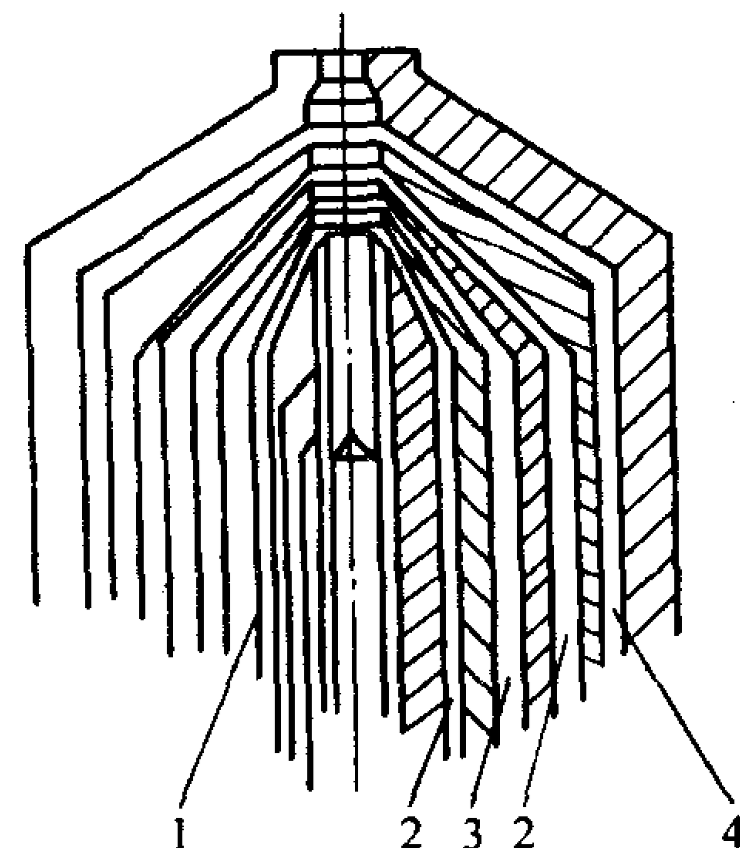


图 2.14-112 五流道封闭式喷嘴注塑过程

1—内基层；2—黏合层；3—阻渗层；4—外基层

7 其他中空吹塑方法

7.1 浸蘸吹塑

浸蘸吹塑工艺过程如图 2.14-113 所示，可加工高密度聚乙烯、聚丙烯、高冲击聚苯乙烯、ABS 等塑料，最适合于成形 0.05 ~ 10 L 制品。

1）与制品开口断面直径相同的模芯从喷嘴伸进浸蘸室，模芯上端被对镶件制颈的凹陷包住。浸蘸室由挤出机供料，位于浸蘸室底部的活塞慢慢下降。

2）制品颈凹模抵至喷嘴上缘，同时浸蘸室填满塑化熔融料。

3）持续冷却的制品颈凹模腔是采用流盈式充料。制品颈部也可以改用注塑法成形。根据生产流程的长短与模具内壁的厚度比例以及树脂的种类，浸蘸室中的压力必须保持在约 10 Pa。

4）循环的运转周期是由压力来调节的，压力能够保持制品颈部在模芯每次开始抽出前就完全成形，活塞移动和模芯抽出同时进行，使模芯周围涂满熔融树脂，调节制品壁厚的电子装置负责监视浸蘸室中的活塞，使其按照程序，以模芯的抽出速度变化提升。

5）当浸蘸的模芯下端抽出喷嘴时，活塞停止动作，位于模芯或模口之间的管状树脂则自行收缩。

6）制品凹模打开的同时，切刀切断连接模芯与喷嘴之间的管状熔融料形成形坯，容器底部因此无瑕疵。

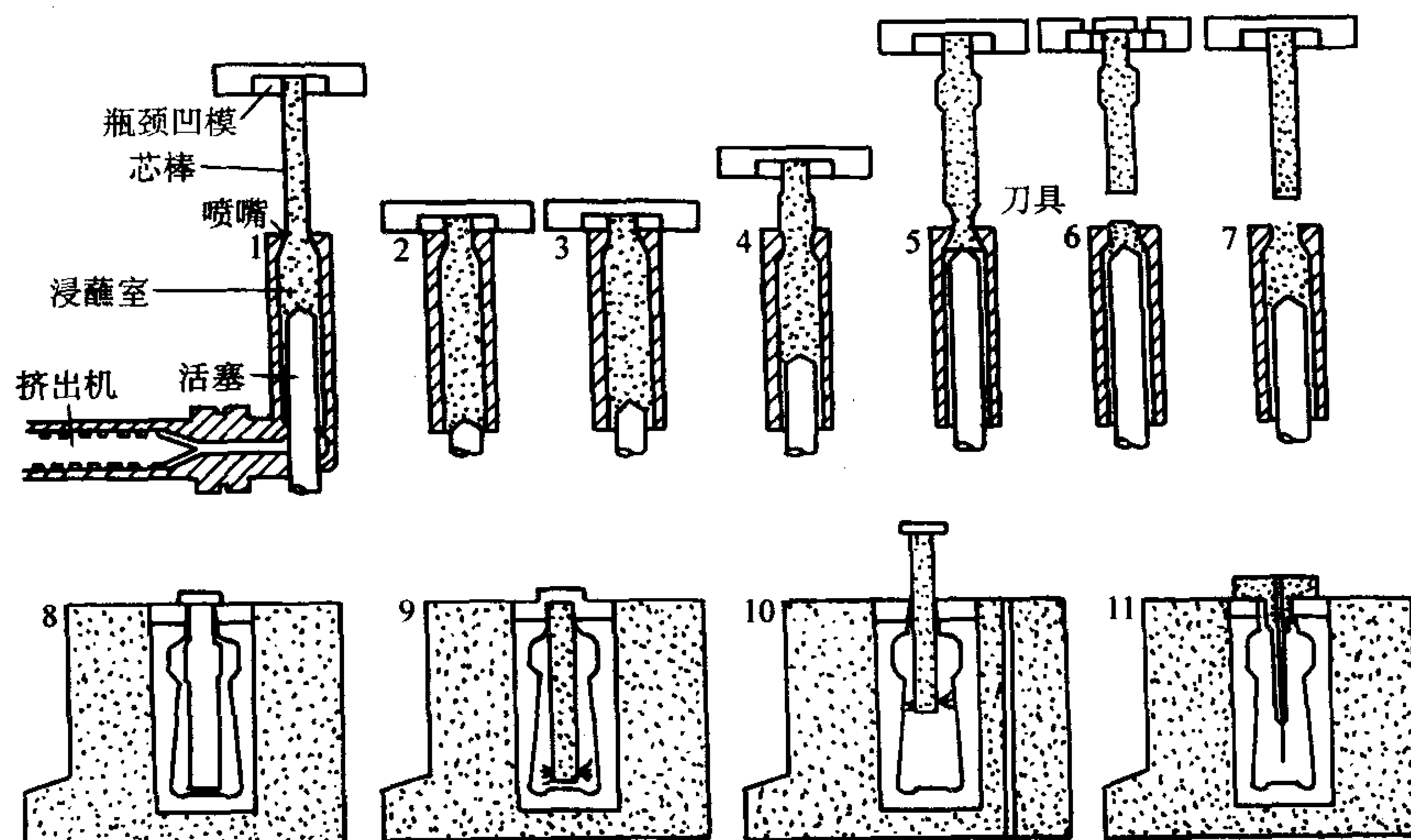


图 2.14-113 浸蘸吹塑成形工艺过程

7）浸蘸室此时可重新开始涂料。

8）已涂料的模芯导入吹塑模型腔。

9）模芯底端的吹胀口打开，型坯将吹胀。

10）在成形尚未完全冷却之前，即应抽出模芯，吹胀空气刚一通过制品后就立即关闭。

11）浸蘸模芯复原到重新涂料状态，成形件冷却过程则由吹气套管完成。

从上述过程可看出，浸蘸吹塑具有以下优点。

1）无原材料损耗　整个过程无飞边和余料。塑化和冷却所需能量比一般吹塑过程低。

2）制品无合缝　由于模芯和喷嘴间无任何接点，不存在合缝，可增强制品强度。

3）树脂用料少　能精确控制制品壁厚，在保证制品性能下，较挤出或注塑吹塑成形节约原材料 10%～15%。

4）承受负荷力大　与普通吹塑制品相比较，其耐压能力大，抗蠕变性好。

5）颈部尺寸稳定　颈部因用不受磨损的颈凹模来成形，无飞边，制品开口颈部质量稳定。

6）免出模具整修　制品出现壁厚不均匀时，多数因型坯壁厚出现不均而产生的，此时，只需清理喷嘴附着料，即可克服。若调整制品壁厚，则要进行型坯模的整修，其费用高，且维修也复杂。

7）模具少，费用低　挤出吹塑的模具经适当修正也可应用于此法。该法的模具系统则由喷嘴、模芯、颈部凹模及吹塑模组成，每个型坯只配一个模芯。而注塑吹塑法，每个型腔至少要有两个以上的模芯。

8）效率高　可以随意配置两个或三个至多个浸蘸室，仍能保证型坯一致。由于浸蘸模芯和活塞各通过一个液压系统控制，因此产品数量、型坯重量及壁厚都相同。

9）制品质量好　模芯和型坯的附着力强，不存在垂延现象。成形制品不存在汇合结与夹缝结，且无余料，不需修饰。制品的长径之比值不像注塑那么受到限制。

10）生产消耗能量比注塑吹塑低。

7.2 Culus 吹塑法

Culus 吹塑法如图 2.14-114 所示，由挤出机将两种或单种熔融树脂挤入型坯机头内，再挤出型坯，此时移动装置与型坯挤出速度同步下降。型坯达到预定长度后，由型坯固定装置的真空夹具一边夹住型坯，一边以型坯挤出的相同速度向下移动，此时由于负压作用，型坯被吸住，夹具上方的切刀将型坯切断，并转移到吹塑模具（图 2.14-114a），同时挤出机继续挤出型坯。在型坯成形部件和前进的芯棒之间形成形坯的底部，在这段时间型坯成形部件和芯棒与有底型坯以相同速度下降，它们同型坯的相对位置保持不变。移动装置在完成部分成形前与型坯同时下降，当完成后，则上升恢复到上限位置，同时被切断的型坯由真空夹持器将型坯送到模具中并闭合模具（图 2.14-114b）。在此阶段机头继续挤型坯，移动装置在型坯到达所需长度时，在上限位置等待下次成形。另一方面，进行吹塑及吹气杆插入新型坯的颈部（或螺纹），导入压缩空气进行吹胀，再冷却制品，由吹气杆外的切割套筒式刀具旋转切割余料（图 2.14-114c）。

Culus 吹塑法的特点是：

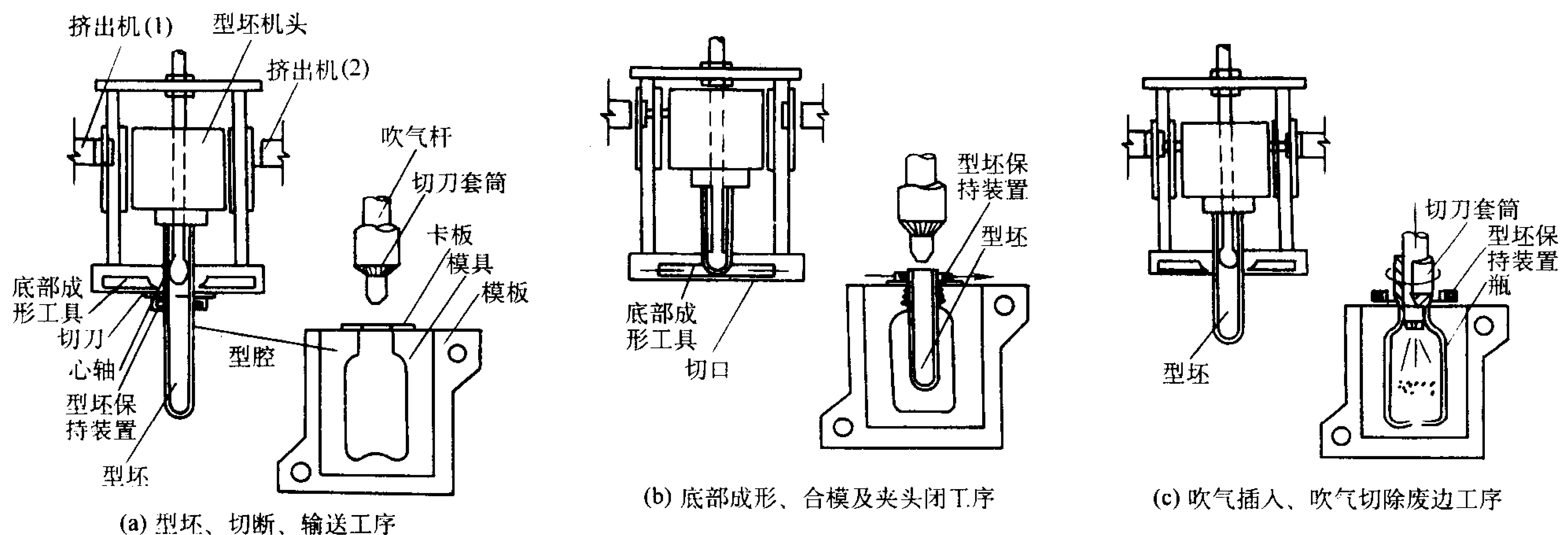


图 2.14-114　Culus 吹塑法过程

1）在挤出过程中形成有底无夹缝型坯；

2）生成的型坯底部类似注塑型坯，封口处的强度高；

3）克服了常规挤出吹塑成形在生产过程中因型坯夹断余料多的现象，树脂利用率高，回料回收率小，成本下降；

4）此法多用于多层吹塑与注塑吹塑，与使用储料缸的挤出吹塑相比，型坯在制造过程中不会产生紊乱，由于连续挤出型坯，各层排列整齐，壁厚均匀。

5）成形底部时，对模具进行改进，坯筒的横截面层次不会紊乱并缩小成半圆，底部各层不会产生破洞。能较好保持各层树脂厚度的均匀性。

7.3 旋转成形

旋转成形是采用旋转成形法（或称滚塑成形法）制成塑料容器制品。此制品具有壁厚均匀、尺寸稳定、列内应力、无接缝线、节省原材料、成本低等特点。旋转成形容器一般为大中型容器，如各种储槽、储罐、奶桶、农药桶、燃烧箱、水箱、邮箱、集装箱等制品。旋转成形与吹塑、注塑工艺的比较见表 2.14-29。

表 2.14-29　几种塑料成形方法的比较

项目 \ 成形方法	旋转成形	吹塑成形	注塑成形	旋转成形简要说明
设备费用	◎	○	×	
模具费用	◎	○	×	
人工费用	◎	○	◎	
原材料利用率	○	×	○	同时成形多只制品时，可提高回转成形的生产效率
成形速度	◎	○	◎	
多种平行生产	◎	×	×	
用于生产少量制品	◎	○	◎	
用于生产大量制品	×	◎		

续表 2.14-29

项目	成形方法	旋转成形	吹塑成形	注塑成形	旋转成形简要说明
制品形状	复杂制件	◎	×	○	
	带嵌件	○	×	◎	
	大容器	◎	×	×	容量 200 L 以上的容器
	细口制件成形	◎	○	×	
	壁厚可调性	○	×	◎	回转成形法可在模具上下工夫，使制品壁厚迁度变化
	制品局部厚度	○	×	◎	
制品外观	粗糙度	○	○	×	模具型腔越光越好
	内表面粗糙度	○	◎	×	
	制品色泽变换	◎	×	×	
	成品脱模斜度	◎	○	×	
	不需后修饰性	◎	×	◎	

注：◎好或有利；○一般；×不好或不利。

旋转成形容器制品国内尚无国家和部颁标准，各企业执行地方标准。部分参考技术要求见表 2.14-30。

表 2.14-30　旋转成形容器制品的技术要求

项目	技术要求
尺寸公差	旋转成形容器外形尺寸及壁厚公差一般为 ±5%
外观	容器表面应无明显色差，没局部过热的热解痕迹的气泡
弯曲试验	取 10 mm×10 mm 试片进行弯曲，两面不得出现纹
落锤试验	选择适当部位用带有直径为 100 mm 圆孔的金属板垫住，用 3～5 kg 的球从一定高度向中心部位自由落下，容器不得损坏

(1) 成形工艺

目前用于旋转成形的塑料品种主要有聚烯烃、尼龙（6、11、12、1010 等）、聚碳酸酯、聚氯乙烯、ABS、聚苯乙烯、不饱和聚酯（含纤维增强）、聚甲醛、乙烯三氟氯乙烯共聚物、聚芳醚酮（PAEK）等。其中聚乙烯的用量最多，占所有制品的 90%，包括 HDPE、LLDPE、部分交联 PE 及乙烯的共聚树脂等，由于热熔性较差，目前还不能用于旋转成形。其成形工艺过程大致包括准备工作、加料、塑料的加热熔融形成完整的中空制件及冷却固化、脱模等。现以聚乙烯为例介绍如下。

用于旋转成形的树脂最多的是聚乙烯，而高密度聚乙烯比低密度聚乙烯更为常用，线型聚乙烯也应用于旋转成形。用于旋转成形的聚乙烯，一般选取用粒度为 30～70 目、熔体指数为 3～8 g/（10 min）的粉状树脂。其工艺流程示意如下：



1）原料准备　HDPE 树脂一般为 0.5 mm（35 目）的粉料。为此，要用粉碎机或研磨机研粉，必要时还要进行干燥、过筛、吸磁处理。再按树脂和添加剂（如颜料、紫外线吸收剂等）配比、称量、混合均匀后待用。

2）涂布脱模剂。

3）安装嵌件及有关成形附件 包括成形螺纹所用的模块、通气管等。

4）加料与闭模。

5）加热成形　装好物料的闭合模具沿着回转成形机的两相互垂直的主、副轴旋转，同时加热使物料逐渐熔化、沉积于模腔壁上并不断排除出夹入的气体，直到成形为完整的制件。在采用热空气对流加热时，被加热的空气通过鼓风机鼓入热箱内，对模具进行加热。用于 HDPE 加热的热箱温度一般为 260～370℃。加热时间因制件大小、壁厚、模具壁厚而不等。如 10 m^3 的 LLDPE（壁厚大于 10 mm）需加热 40 min。

6）旋转速度　旋转成形采用低速旋转，两轴的转速大多低于 30 r/min，一般常用的转速为 4～20 r/min。模具旋转的转速和主副轴的转速比一般由各心轴单独控制。主、副轴转速多在 20 r/min 以下。主轴转速比副轴大，一般为 4∶1。对称性制件主轴转速为 10～12 r/min，副轴为 2～3 r/min。但根据心轴上模具形状、数量和排列不同也有 1∶1～1∶6 的转速比。所以应设置双轴各自可在 1～25 r/min 内调速的驱动装置。

7）冷却　模具完成加热过程后，进入冷箱进行冷却，使树脂熔融层硬化定型。冷却方式有风冷或鼓风机鼓风、喷水、冷油冷却等。LDPE 的结晶度小，可以在加热完毕后立即喷水冷却。HDPE 的结晶度高，制件易翘曲，宜在加热完毕后先以冷风或喷雾冷却 1～2 min，待模具初步冷却后再喷水冷却。除夹套式机用油冷却外，一般都是风冷和水冷并用。且一般是先风冷后水冷，以避免先水冷引起制品收缩过大或产生较大内应力。冷却时间一般为 10～30 min，视冷却水量而定。

8）脱模。

9）修饰　制品拆下后，常要进行修饰。HDPE 具有化学惰性，为使装饰涂料粘接良好，可通过火焰、化学或高频加热对其外表面进行处理。使制件产生极性表面。之后经喷漆、印刷等制品即可出厂。

表 2.14-31 为两种 HDPE 桶成形工艺条件。

表 2.14-31　两种 HDPE 桶的成形工艺

容积/L	200	1 500
直径/mm	600	1 250
高/mm	900	1 250
HDPE 用量/kg	10	50
模具选用材料	由 1.2 mm 钢板钣金工加工成	由 3 mm 钢板钣金工加工成
加热温度/℃	280	300
加热时间/min	17	21
冷却（冷水喷淋）时间/min	8～10	12

注：HDPE 粉料均匀用 MFR＝7，密度 0.922 9 g/cm^3，全部通过 2.0 mm（10 目）筛孔，其中 95%通过滤 0.5 mm（35 目）筛孔的料。

(2) 设备及模具

滚塑设备在成形时的工作原理如图 2.14-115 所示。当前使用较多的双轴旋转成形机有直臂和曲臂两类传动方式，如图 2.14-116 所示，滚塑所用设备目前大约有三种形式。

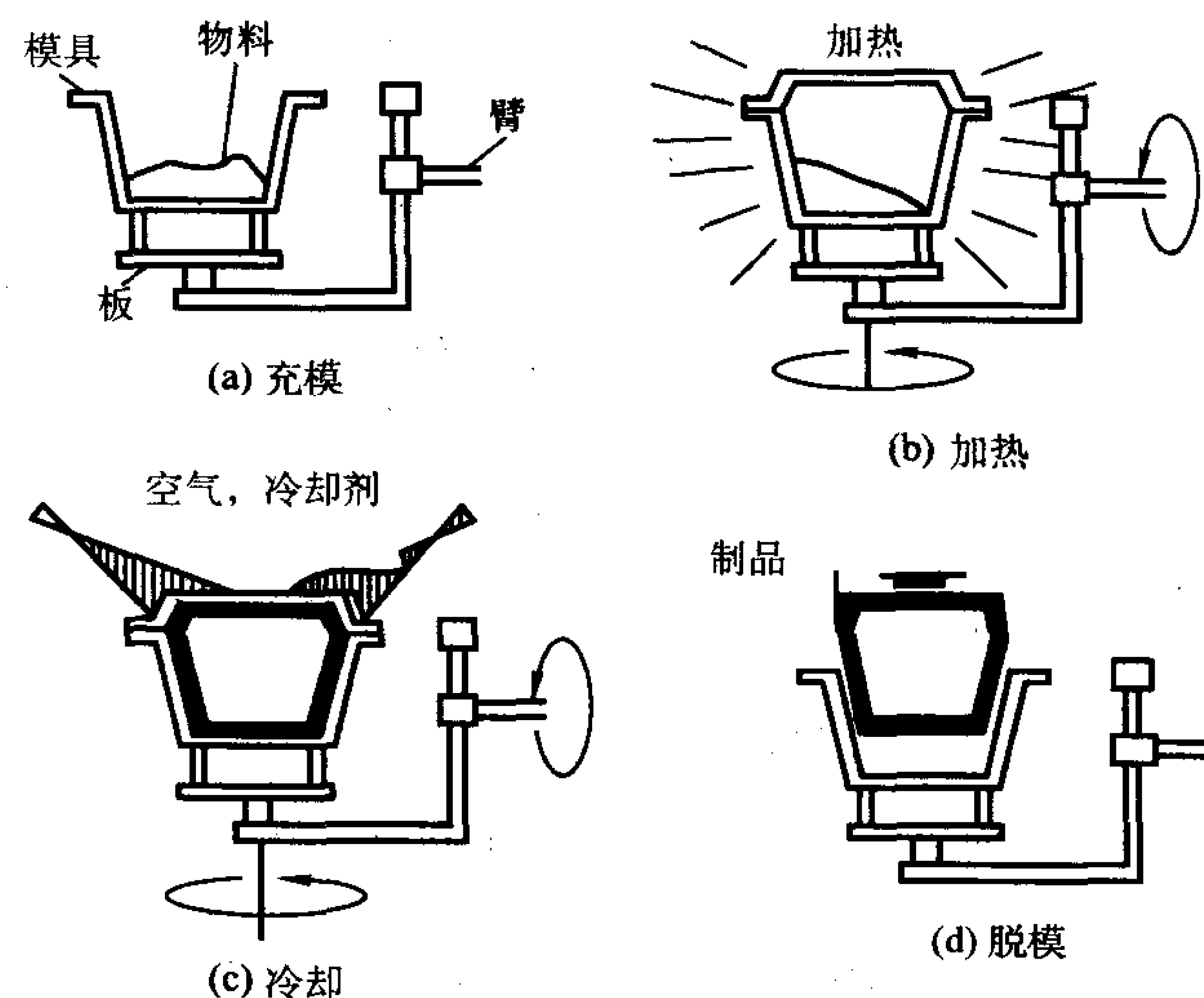


图 2.14-115　滚塑的四个部分

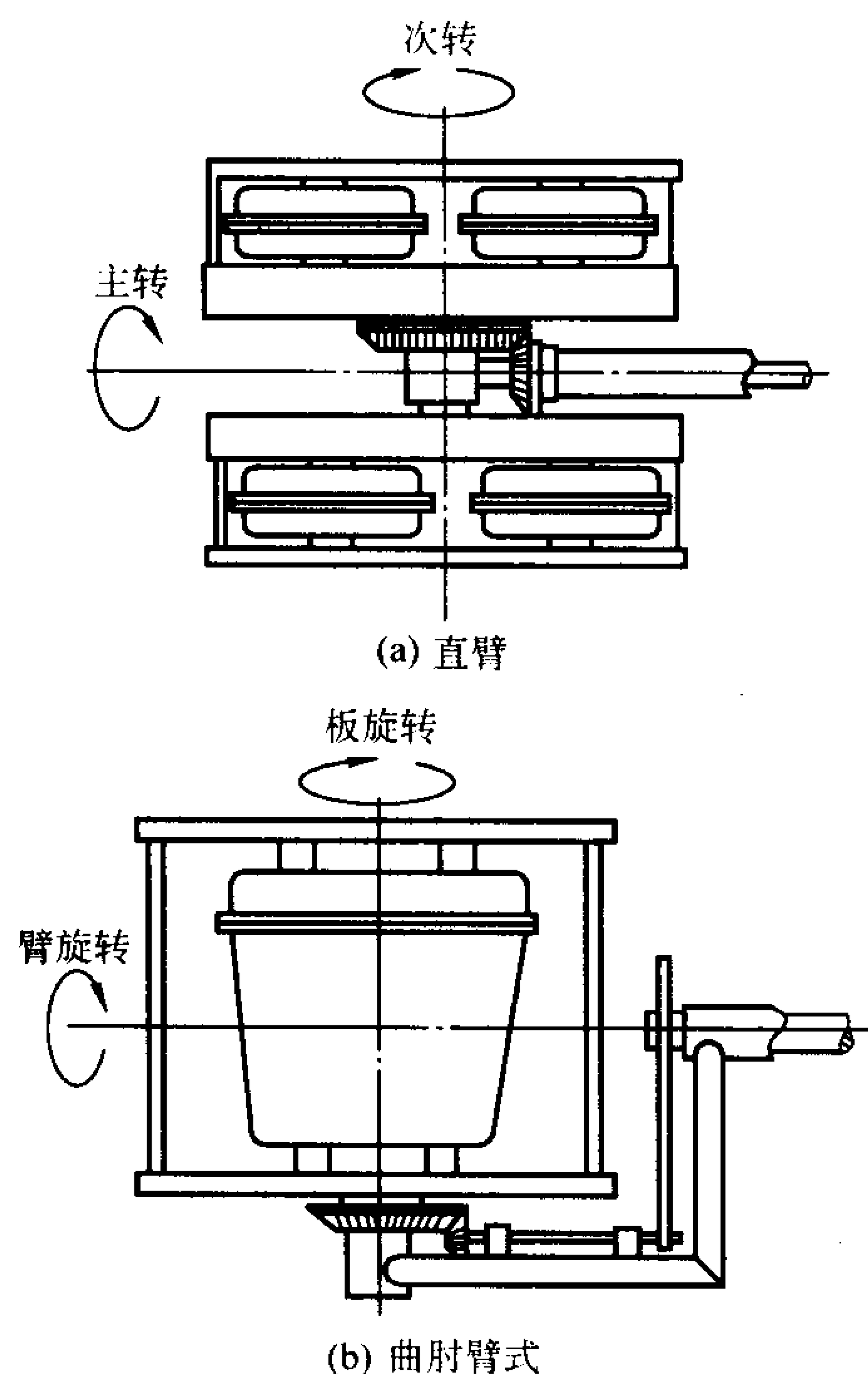


图 2.14-116 两种典型的滚塑传动方式

1) 往复式 如图 2.14-117 所示。模具可在一轨道上左右移动，在左侧进行加料和脱模，在右侧的加热箱中加热成形，在中间的冷却箱中冷却。

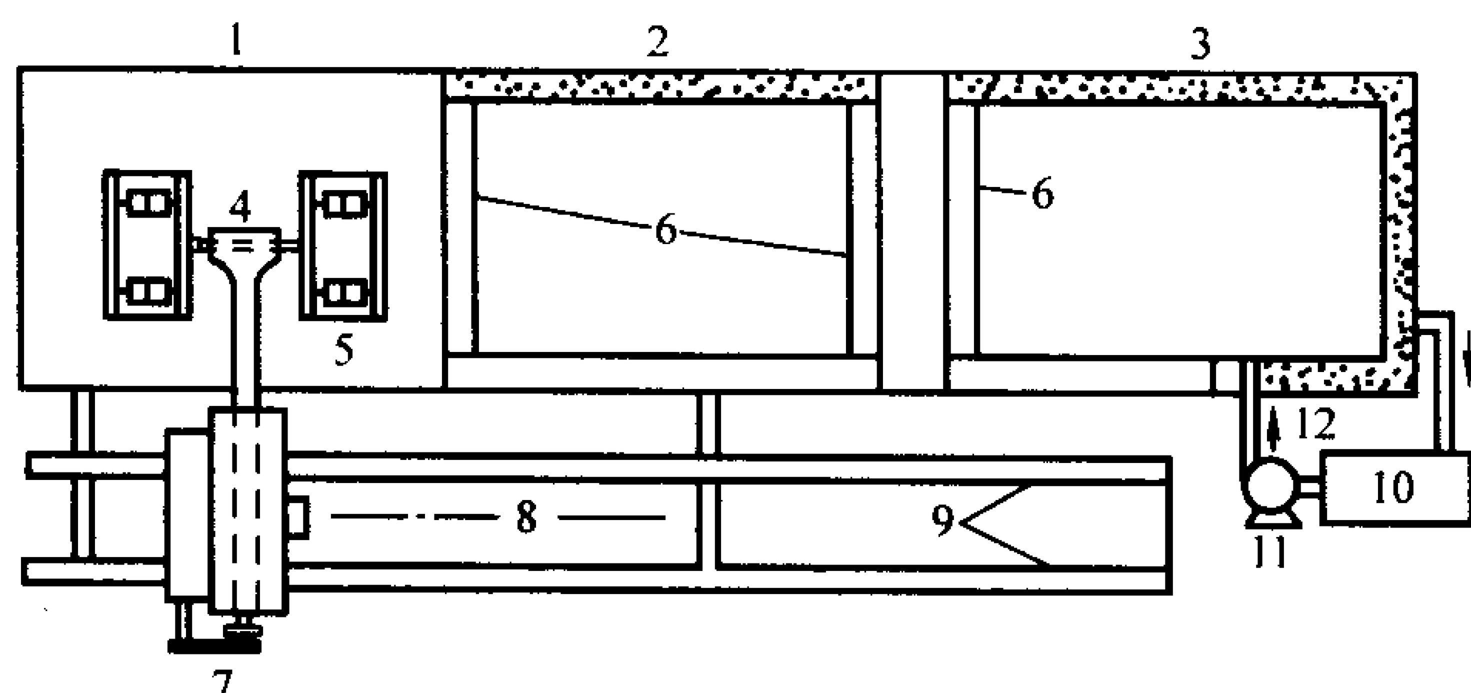


图 2.14-117 往复式滚塑机

1—加料和脱模工位；2—冷却箱；3—加热箱；4—传支轴；5—模具；6—门；7—电动机；8—移动托架子；9—导轨；10—加热箱；11—鼓风机；12—热空气管道

2) 固定臂旋转式 如图 2.14-118 所示，为一种简单的三臂圆盘传送带型滚塑机。三副模具，三个工位可同时进行脱模、加料、加热和冷却，效率比往复式高。

3) 独立臂旋转设备 特点是几个旋转臂均独立操作，加料、脱模、加热和冷却的工位随着生产周期的不同而设计不同的数量。例如一次加料及脱模共需 10 min，加热需 20 min，冷却需 10 min。可设计为四个独立旋转臂的设备。其中一个工位作加料和脱模，两个工位进行加热，一个工位进行冷却，使各工位的生产周期平衡并得到充分利用。

4) 滚塑所用模具 滚塑所用模具通常是由 2～4 件金属中空件组装而成。由于成形时压力不高而对传热要求较高，成形时要反复加热与冷却，温度在 200～480℃之间。模具材料常用钢板、不锈钢板、易焊接铝板、铸铝、电铸镍等。大型模具多用钢或不锈钢板。模具分型面应密合，芯部要有一定锥度（一般 4°～6°），为避免粉料“架桥”，应避免 V 形螺纹而改用玻璃瓶或缓锯齿形螺纹。嵌件应用螺栓、磁铁等方法事先固定在模具上，嵌件材料可用铝或其他高熔点塑料（如尼龙）且应表面滚花或糙化。

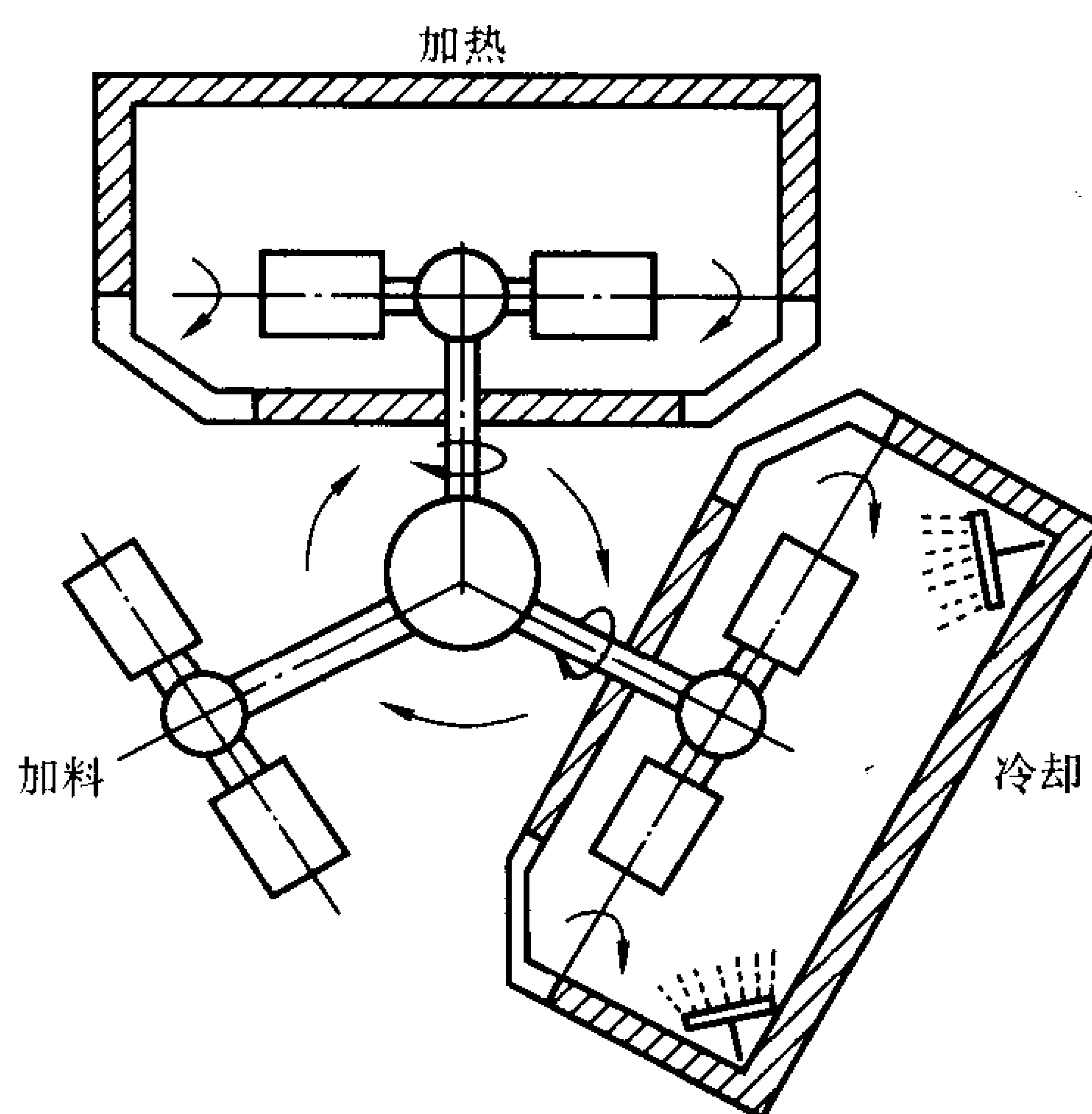


图 2.14-118 三臂圆盘传送带型滚塑机

(3) 制品及进展

旋转铸塑早期主要用于软聚氯乙烯小型空心制品的生产，包括玩具、皮球、瓶罐等。成形用的糊塑料配方举例如表 2.14-32，加热温度 220～280℃，时间随着制品大小及厚度等确定，一般小制品为 3～10 min，主轴旋转速度为 5～20 r/min。

表 2.14-32 旋转铸塑用 PVC 配方举例

原 料	配方/1（质量比）	配方/2（质量比）
PVC 糊状树脂	100	80
PVC 悬浮树脂	50～80	20
DOA	60	20
DOP	80～100	50
有机锡稳定剂		3
Ca/Zn 稳定剂	3～4	
环氧增塑剂		5
$CaCO_3$	20～30	
色料	适量	适量

7.4 连接吹塑成形

(1) 连接吹塑成形

连接吹塑成形见图 2.14-119 与图 2.14-120，图中表示中间硬、相容性好的一同材质的立体弯曲管，这种管具有吸振、耐汽油、耐水蒸气等功能，而且安装方便。图 2.14-121 是一种三层无飞边弯曲管的轴向剖面结构，内层是壁厚均匀、具有气密性和耐油性的材料；中间层是软质烯烃系热塑性弹性体，两头厚中间薄；外层是硬质烯烃系热性弹性体，两头薄中间厚。各层间相容性好，整体强度非常协调。

图 2.14-122 是一种双储料缸速度控制方框图。为适应管道制品立体弯曲形状，对中空吹塑设备应有特殊要求。在挤出装置或合模装置下模板下面，设置 X、Y 轴向移动机构。利用数控技术，通过伺服电机和滚珠丝杆，控制机头的型坯，

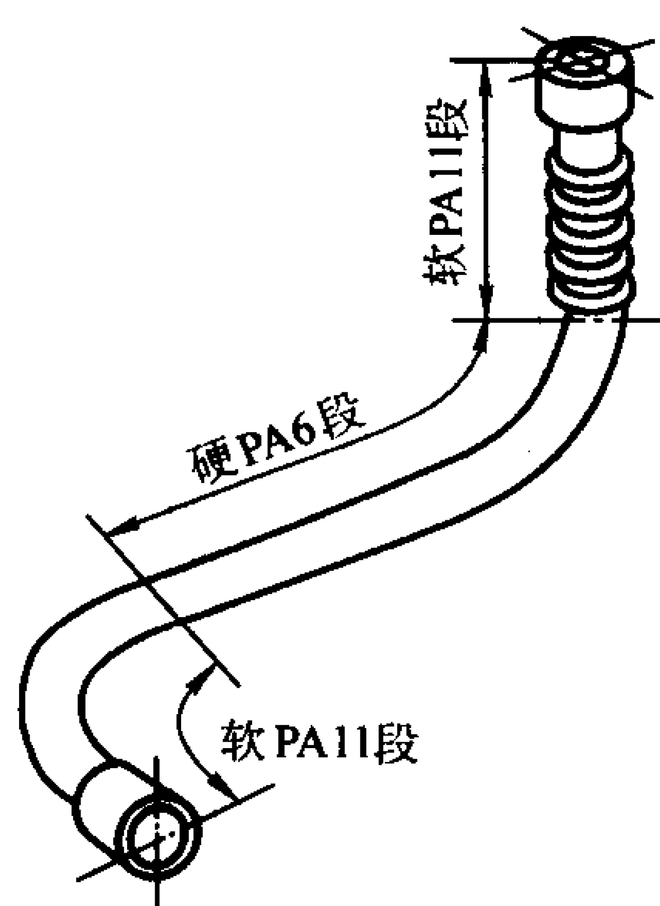


图 2.14-119 PA6 和 PA11 组合的连接吹塑制品模型

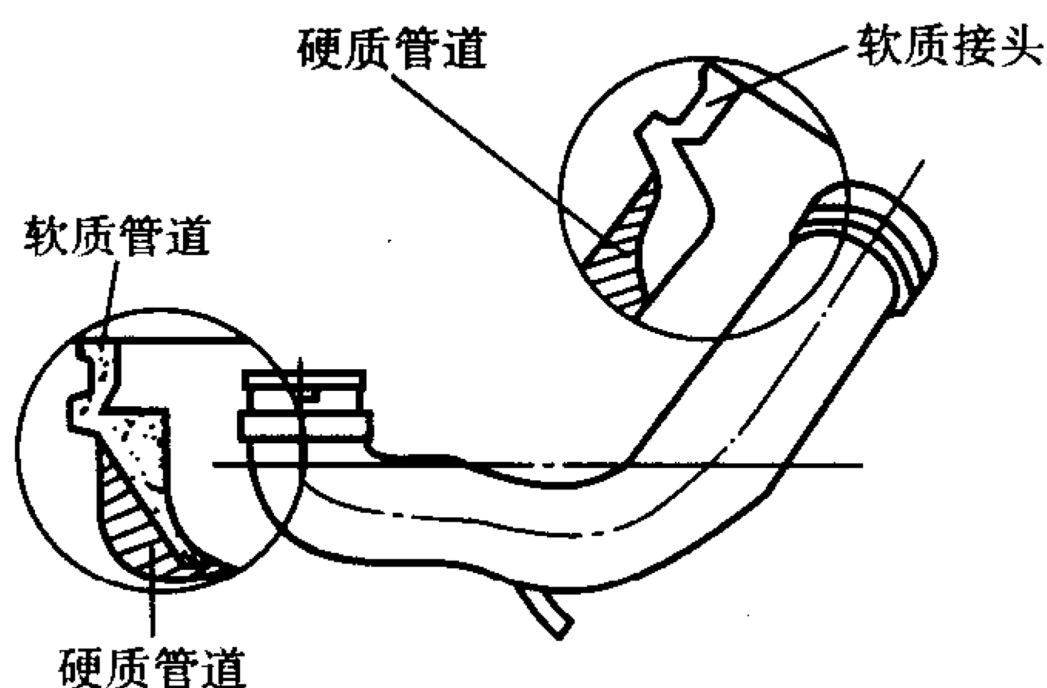


图 2.14-120 连接吹塑制品

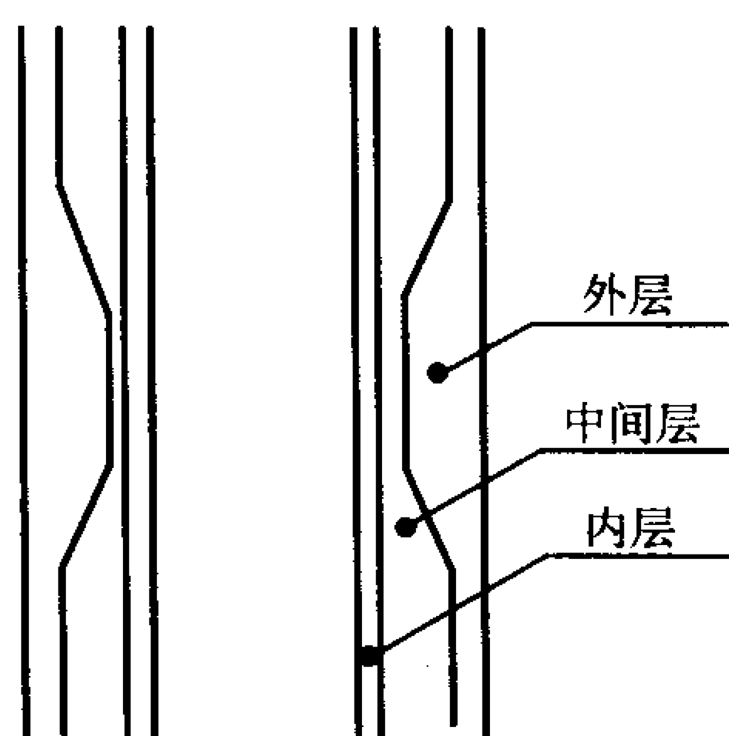


图 2.14-121 三层复合立体弯管轴向剖面结构（示意）

合模后吹塑成形。而Z向弯曲是通过模具型腔深浅变化或非平面哈呋模实现。图2.14-123是一种可转动 *XY* 数控下模板的多功能合模机构。图中驱动装置由两套伺服电机、滚珠丝杆和滚动导轨组成 *XY* 十字工作台，接受数控装置的指令信号，工作台上安装的下模便做 *X* 和 *Y* 坐标平滑移动，让型坯嵌入型腔。

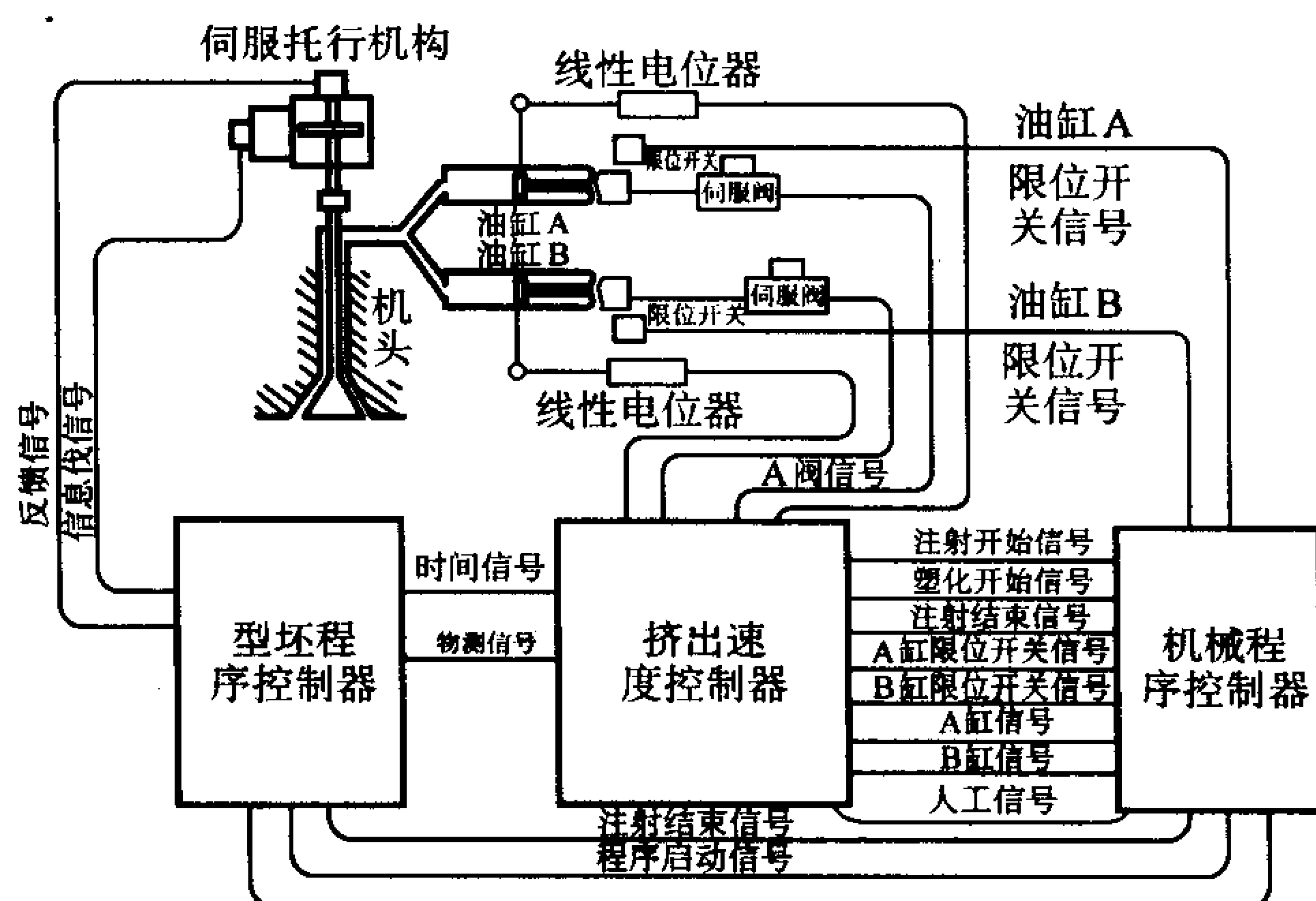


图 2.14-122 双储料缸速度控制系统

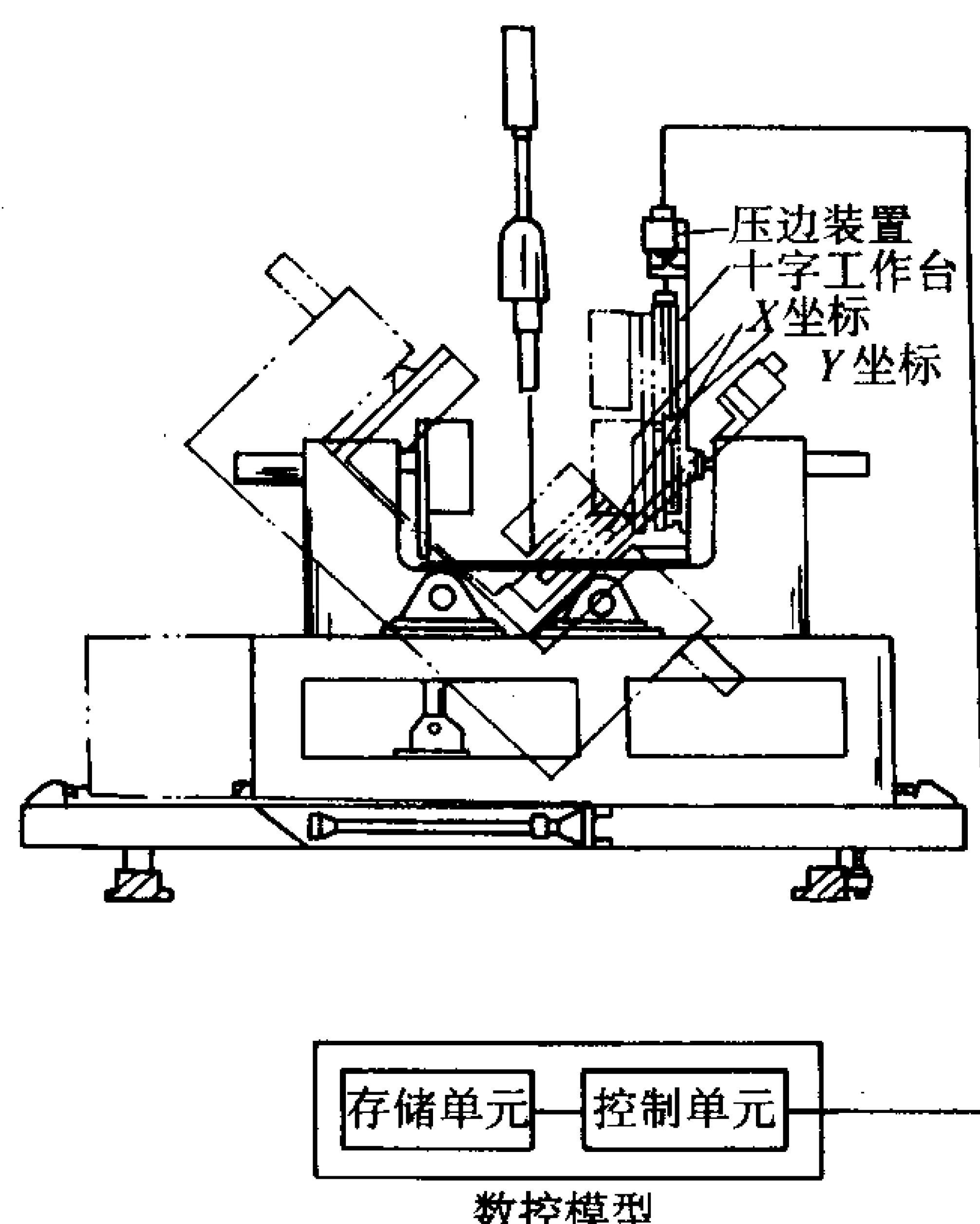


图 2.14-123 可转动 *XY* 数控下模板的多功能成形合模机构

（2）连接吹塑成形的工作原理

见图 2.14-124。

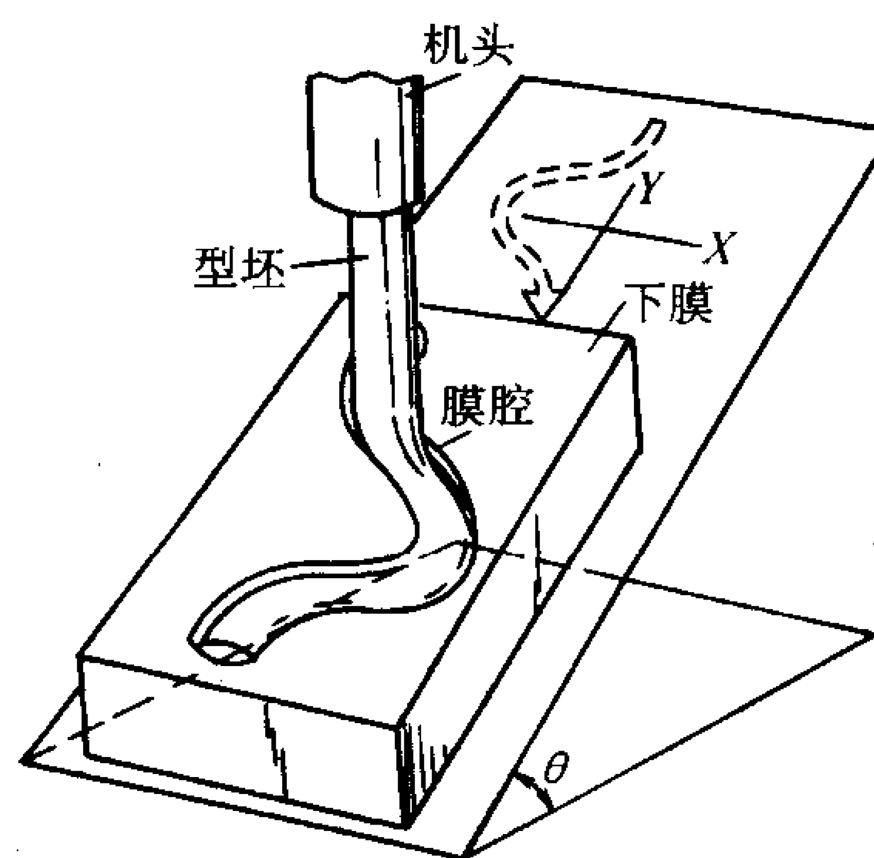


图 2.14-124 立体弯曲管成形工作原理

（3）连接吹塑成形制品的特点

1）由于管状型坯直接嵌人模腔，合模后模具不剪切型坯，形成无飞边吹塑成形制品，不存在材质夹断、强度差问题，制品强度可靠性高。同时废边少，回收再生料少，相应可减少或避免再生料混入降低物理性能。

2）S、U、L形之类的立体弯管状制品可一次整体成形。

3）因为型坯边挤出、模具边移动，型坯下坠影响极小，长流程制品可以随意控制各部位的壁厚精度。

4）制品可以在任意多处设置波纹管结构。

5）可在制品任意位置设置数个各种各样嵌件，使制品实现多功能化，节省工序，降低成本。

6）因型坯“下坠”影响极度小，熔融黏度对温度依赖性大的物料或熔融张力小的树脂也易成形。因此，属工程塑料等类的中空制品可随意成形。

7）可成形口径比大的（1:3）、截面积比大（1:9）、壁厚均匀的制品。

8）成形机由计算机控制，可靠性高，制品质量稳定，易操作。

9）制品的材质组合不局限于硬软料，两种以上各具特点的材质也可。

（4）连接吹塑成形制品设计原则

1）不同材质连接的地方，重合部分（图 2.14-125）*a* 要

短，这样才可能在短时间内更换材质，还可有效地回收料头。

2）相邻连接材质的相容性要好。这是从连接处的抗拉强度的角度考虑的。实验证明，烯烃系热塑性弹性体 TPO 与 PP 的连接吹塑制品拉断位置在软质部分，所以连接强度等于 TPO 的抗拉强度（6.8～7.2 MPa）。表2.14-33 列出各种树脂相容性的大致关系。下列材质相邻连接显示出优异的连接强度：PP/TPO、HDPE/LDPE、PE/TPO、PA6/PA11、PA6（GF30%）/PA11、PA66/（GF20%）PA11 等。

3）连接部分应该能够承受拉伸、压缩、冲击、热冲击、振动等外力作用。

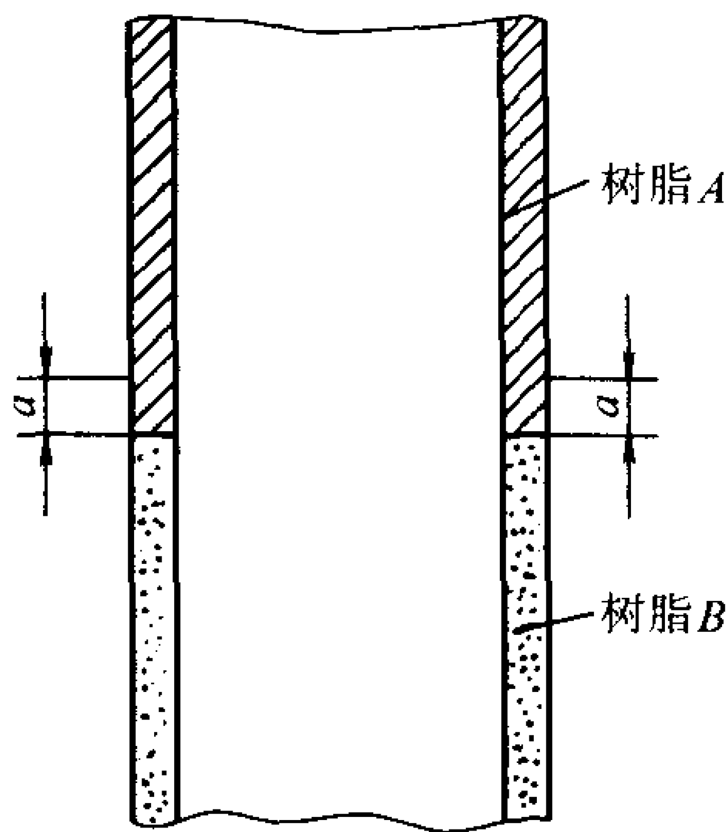


图 2.14-125　连接吹塑连接部分

表 2.14-33　各种树脂的相容性

树脂	ABS	ASA	CA	EVA	PA6	PA66	PC	HDPE	LDPE	PMMA	POM	PP	PPO	PS-GP	PS-HI	PTMT	PVC-H	PVC-W	SAN
ABS	+	+	+			+	—	—	+			—		—	—	+	+	○	+
ASA	+	+		+								—			○				+
CA	+		+	—															
EVA		+	- -	+				+	+			+		+			+	○	
PA6					+	+		—	—			—			—				
PA66					+	+		—	—			—			—				
PC	+					—	+							—	○				+
HDPE	—			+	-	—		+	+	—	—	○							
LDPE	—			+	-			+	+	—	—	+		—				—	
PMMA	+							—	—	+		—		—	○		+	+	+
POM								—	—		+	—							
PP	—	—		+	—	—		○	+	—	—	+	—	—	—		—	—	
PP0												—	+	+	+				—
PS-GP	—			+			—	—	—	—		—	+	+	+				-
PS-HI	—	○			—	—	○			○		—	+	+	+			—	—
PTMT	+															+			+
PVC-H	+			+						+		—		—	—		+	+	+
PVC-W	○			○				—		+		—		—	—		+	+	+
SAN	+	+					+			+			—	—	—	+			

注：+好；○尚可；—差。

4）耐热性、耐油（汽油等）性、耐化学药品性强。

5）波纹部分能承受正负工作压力而不变形。

6）使用材质的成形温度不能太大，而且应该具备一定的物理性能。例如。连接部分、波纹可用软质材料，其肖氏硬度希望能达 50～95。弯曲弹性模量宜在 1 500 kgf/cm²（1 kgf/cm² = 98.066 5 kPa）以下。各种热塑性弹性体的肖氏硬度分别为：PO 系 50A～95A。PA 系 40A～65D、PET 系 90A～65D、PS 系 35A～70A、PU 系 80A～80D、CPE 系 55A～70D、PVC 系 40A～70A。

（5）连接吹塑成形制品用途

① 空气通道　各种换气管道、雨刷；发动机周围的进气（排气）管道；共鸣器等连接管道。一般用 PP、PP/CF、PA、PPA/CF，也可采用 TPE 或 PA6 与 PA11 硬质材质连接吹塑成形。

② 管道　汽油输送管、散热器等采用 UHMWHDPE，HDPE，PP 等。

③ 油箱类　汽油油箱、液压油箱（PA/CF20%）、储藏油箱、洗涤剂箱、冷却液回收箱、驱动换向装置油箱、浮子等采用 UHMWPE，PA6，PP 等。

7.5 中空层夹板及夹层深拉伸成形

（1）中空层夹层板

中空层板及夹层深拉伸成形的技术关键是模具结构、锁模动作及其控制。这种成形方法可成形如图 2.14-126 和图 2.14-127 那样的中空夹层板状制品，还可成形如图 2.14-128 和图 2.14-129 所示的内外或表里各层功能不同的板状制品，这种中空夹层结构的比强度（平均质量强度或平均体积强度）高，各种强度优于同种材料、同等质量、同等面积的实心板。这样的吹塑成形方法的特点如下：

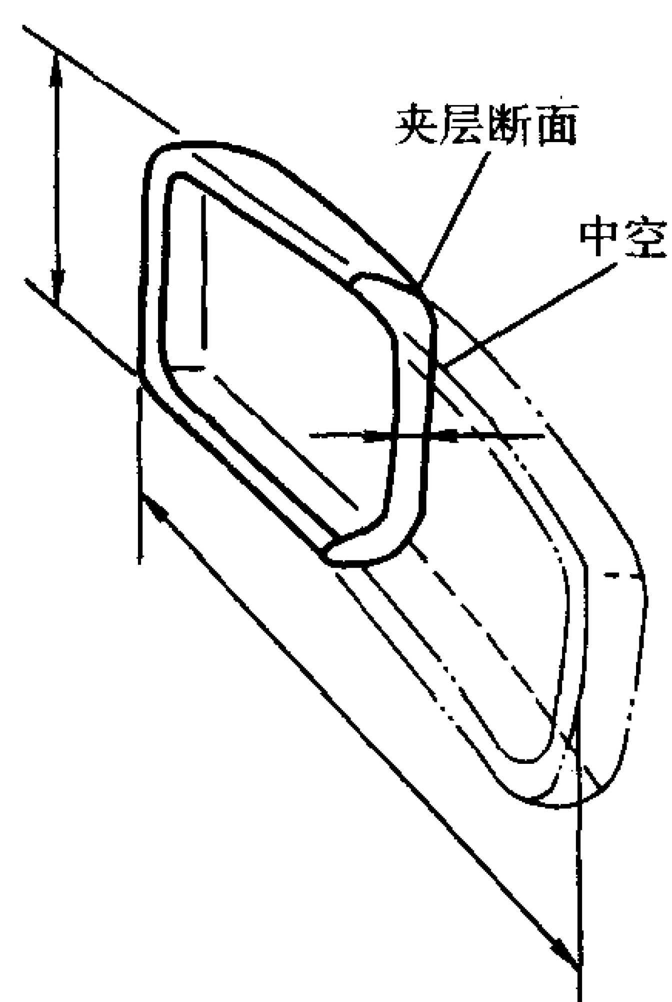


图 2.14-126　夹层制品断面模式

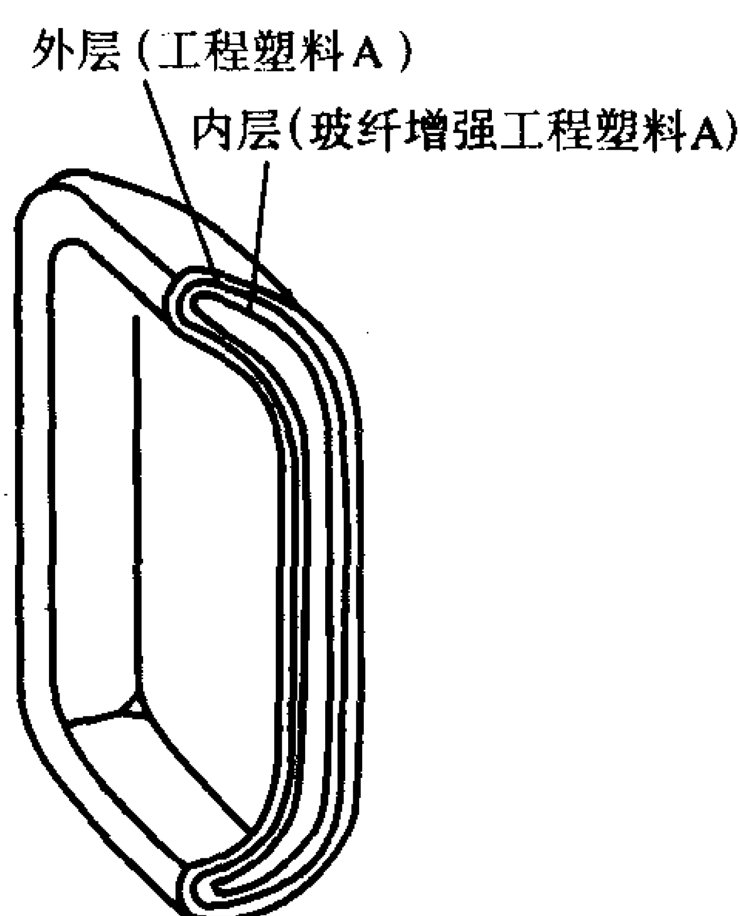


图 2.14-127　两层复合中空夹层制品断面模式

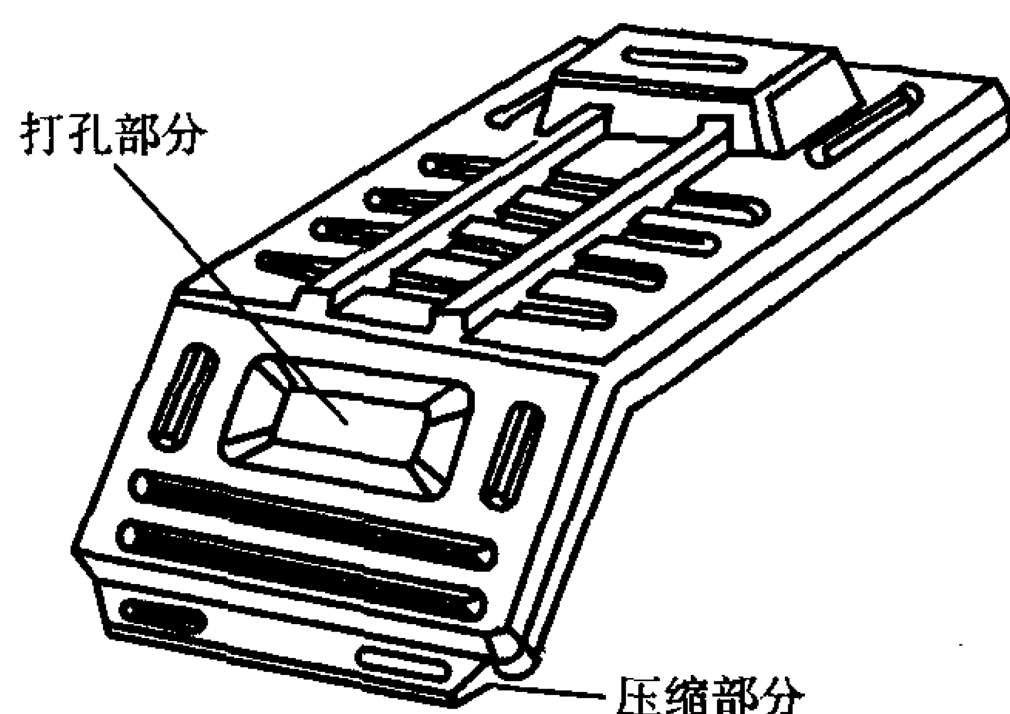


图 2.14-128　中空夹层板的实例图

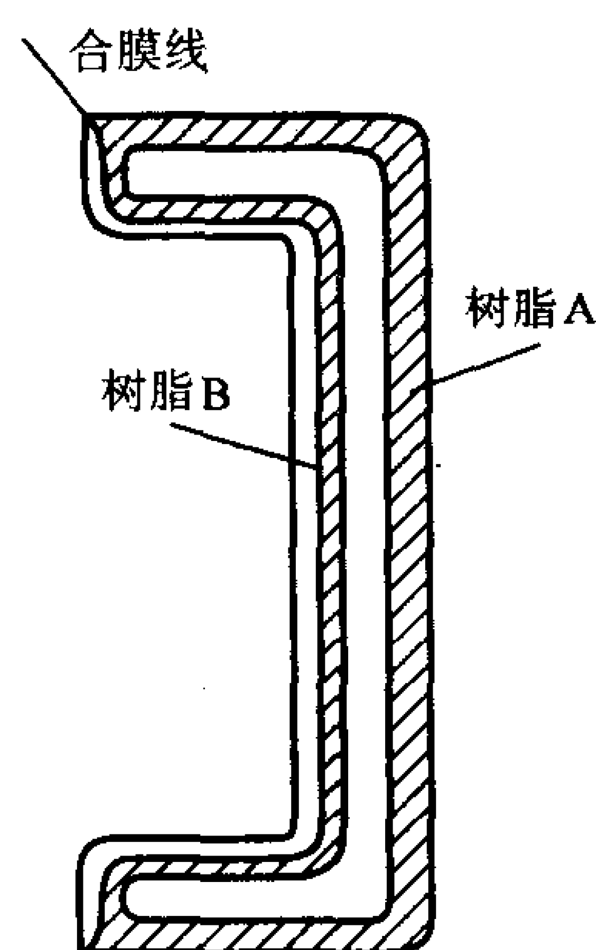


图 2.14-129　外单内双中空夹层制品断面模式

1）可以用以聚苯醚为代表的 PPE/PS 或 PPE/PA 合金之类的高强度、高韧性的工程塑料成形制品；

2）由于成形温度和成形压力都比较低，应力小，变形也小，采用圆角和加强筋结构，以及利用嵌入金属端面，可进一步加强结构；

3）可做成快速拆装的板状结构，组装和流通运输费用低；

4）因表里两面整体成形强度高，表里结构形状又可完全不同，即分别适应外观性和高功能性商品；

5）中空部分可安装电器元件或注入发泡层（如 PU 等），具有隔音、隔热、防地露等特点；

6）制品结构设计随意性高，可加嵌件成形，亦可做成流线型制品（如汽车的扰流板等）；

7）模具和设备费用比较低（与注塑成形相比）；

8）可适用于多品种小批量生产。

（2）夹层的深拉伸成形

夹层的深拉伸成形仍是采用挤出吹塑成形，类似挤出法的箱包成形，此法的特点是模具结构及其移模控制，可拉伸成形。该成形法用途如下：

1）公文包、乐器盒、照相机盒之类可携带高级商品的中空夹层箱包制品；

2）制品内外壁可以不同，内壁楞设计成恰好装入商品的凹凸结构，并有箱盖、箱底、手柄和铰链等，采用 HDPE/PP 合金一模整体成形；

3）仪表盘、操作台、灯泡盒盖、遮阳板芯、扬声器壳、车门内衬、载荷地板、坐垫芯、夹层冷凝器、配电盘、后架板等采用 PP，PP 弹性体，HDPE，改性 PPE 等；

4）空气扰流板（PPE/PS、改性 PPD 或 PPO/PA）、保险框横梁（PC/PBT 或 ABS/PC）、各种底部外露部件、侧旁原模压制品和防护板、行驶车舱挡板、栏杆、发动机侧挡板等，采用改性 PPE、PAR、ABS/PC 等材料；

5）防护罩壳、烟尘挡板、驾驶杆密封垫、接头防护套、齿轮齿条防护罩等，采用 PO、TPE、PET 弹性体、PU 等材料。

制品的深度尺寸 B 与对开口面尺寸 A 之比，即拉伸比 B/A。

1）当制品的 $B/A \leqslant 0.3$ 时，可按一般中空吹塑成形工艺进行。

2）当制品的 B/A 在 $0.3 \leqslant B/A \leqslant 0.7$，深拉伸中空夹层制品则采用如图 2.14-130 模具能沿 X-Y 方向移动的特殊合模机构的成形方法。

3）当制品的 $B/A \geqslant 0.7$，可采用超深拉伸成形，除按正常的挤出吹塑工艺要求外，深拉伸中空夹层吹塑模具由多块复杂组合成（见图 2.14-131），由七部分拼成，凹模与制品底部对应，和凹模模体及周围的四块凹模侧板构成，通过铰链

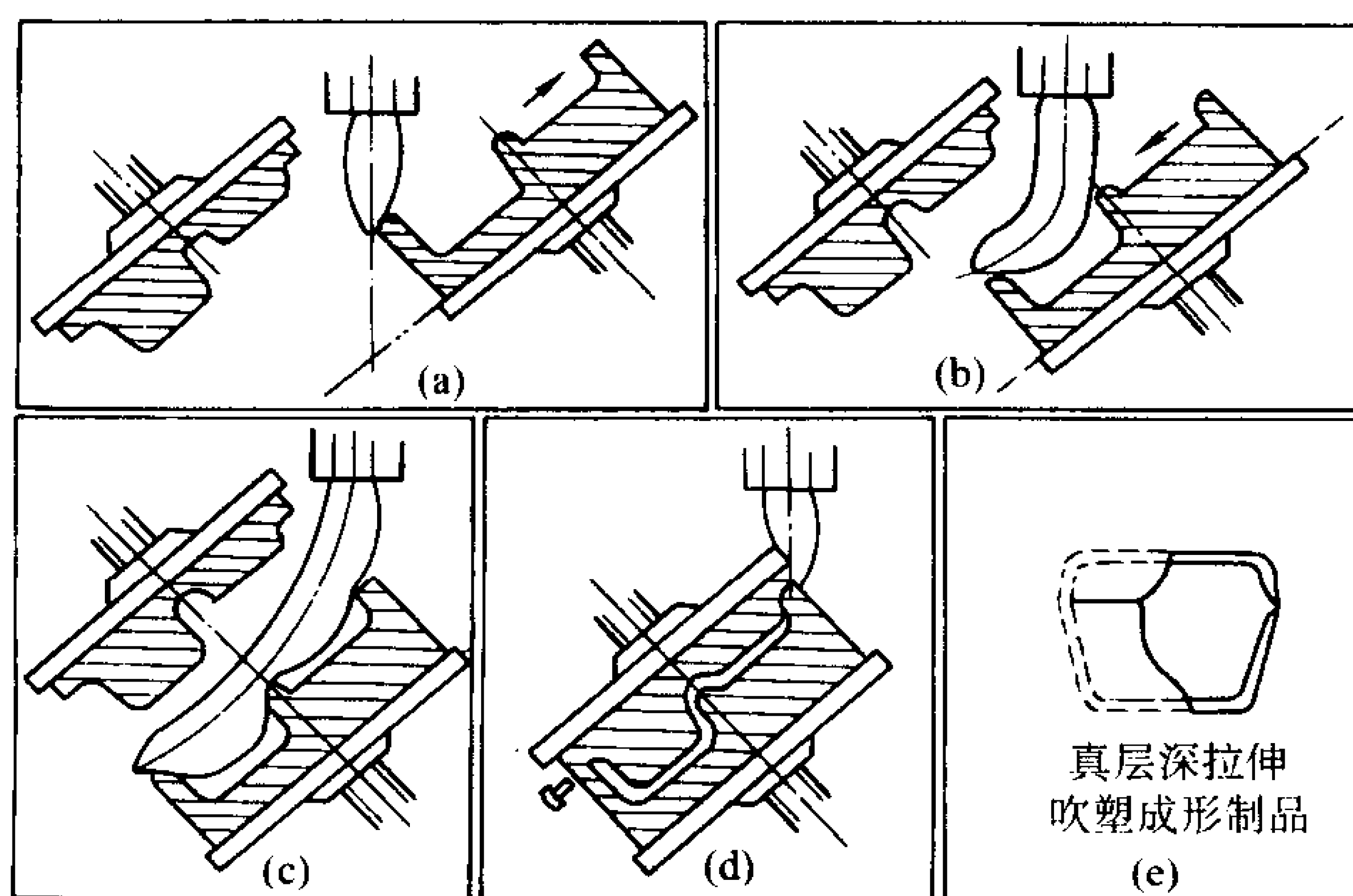


图 2.14-130　中空夹层深拉伸成形工序
(a) 开始挤出型坯封底模具；
(b) 下模瓣随挤出型坯速度同步地作 X 轴方向的移动；
(c) 下模瓣与挤出型坯步移至上模瓣下方定位；
(d) 上、下模瓣合模，热型坯依靠型坯内封闭空气吹胀成形；
(e) 夹层深拉伸吹塑制品

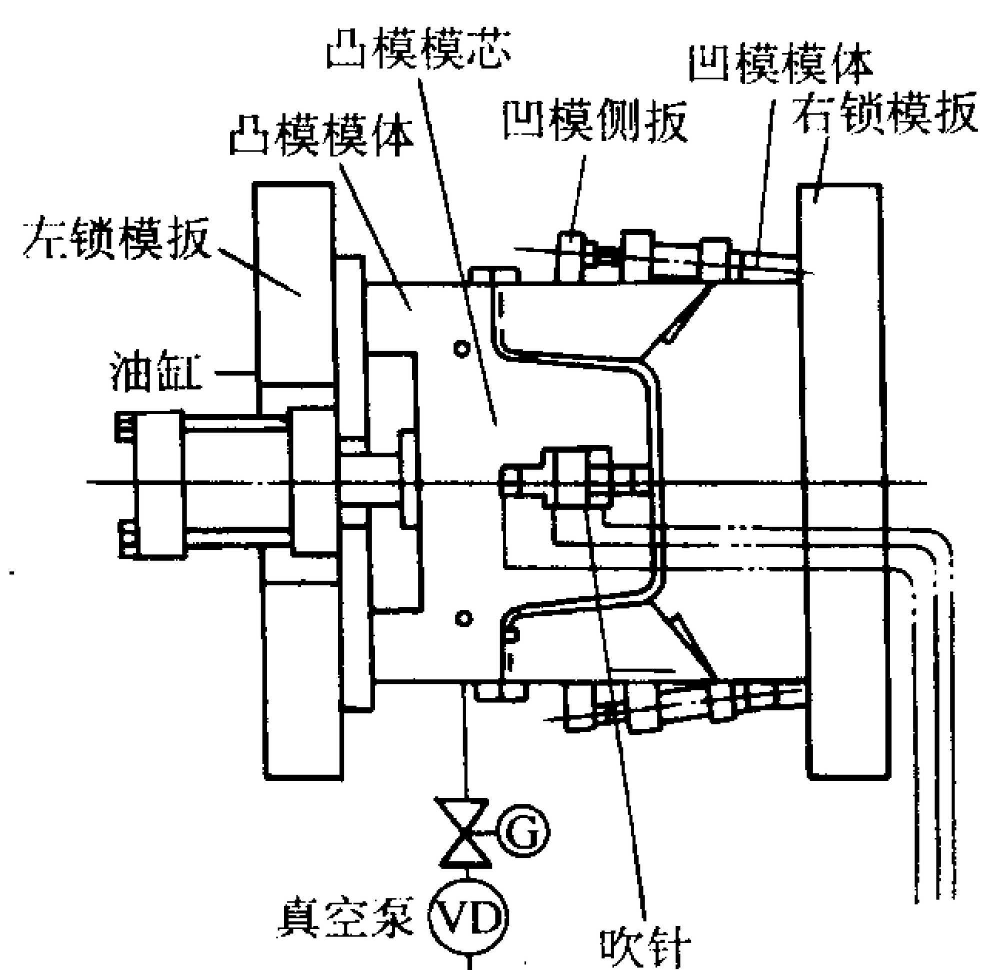


图 2.14-131　由七块组成的超深拉伸中空夹层模具

安装，分别利用油缸驱动，这四块侧板可以像花瓣一样或开或合地动作。凸模由凸模模体和可在其中自由出入的模芯组成，其动作由油缸单独驱动。超深拉伸中空夹层制品成形方法如图 2.14-132 所示。

深拉伸中空夹层吹塑制品可作耐热、耐油、绝缘、耐冲击、隔热保温的电器包装箱，饮料和冷冻食品周转箱，贵重商品的包装盒等。其特点如下。

1) 拉伸比大，$B/A=0.5\sim3$，适合于非大型容器的箱盒类制品。

2) 由于凹模花瓣式开合结构，所以制品侧面可以凹进去或可凸出来。

3) 制品侧面可施行深的图案雕花、纵横加筋或者制品外壁成倒锥形。

4) 四块凹模侧板的闭合处可作出飞边，以便在制品的侧棱上加把手。

5) 可将深拉伸本体、盖和铰链一道整体成形。

6) 一般拉伸成形时，型坯沿模腔内壁拉长而减薄，特别是深拉伸时，底角部分壁厚变得更薄。而采用这种成形方法不仅壁厚比较均匀，周边可做成直角，底角也不必为防止壁厚减少故意做成圆角。这样可大大地提高其使用价值，也是深拉伸成形法吹塑实质性的特点。

7) 由于拼块模具结构本身具有脱模特别方便的特点，从成形到制品取出，及对其精加工的过程容易实现自动化。

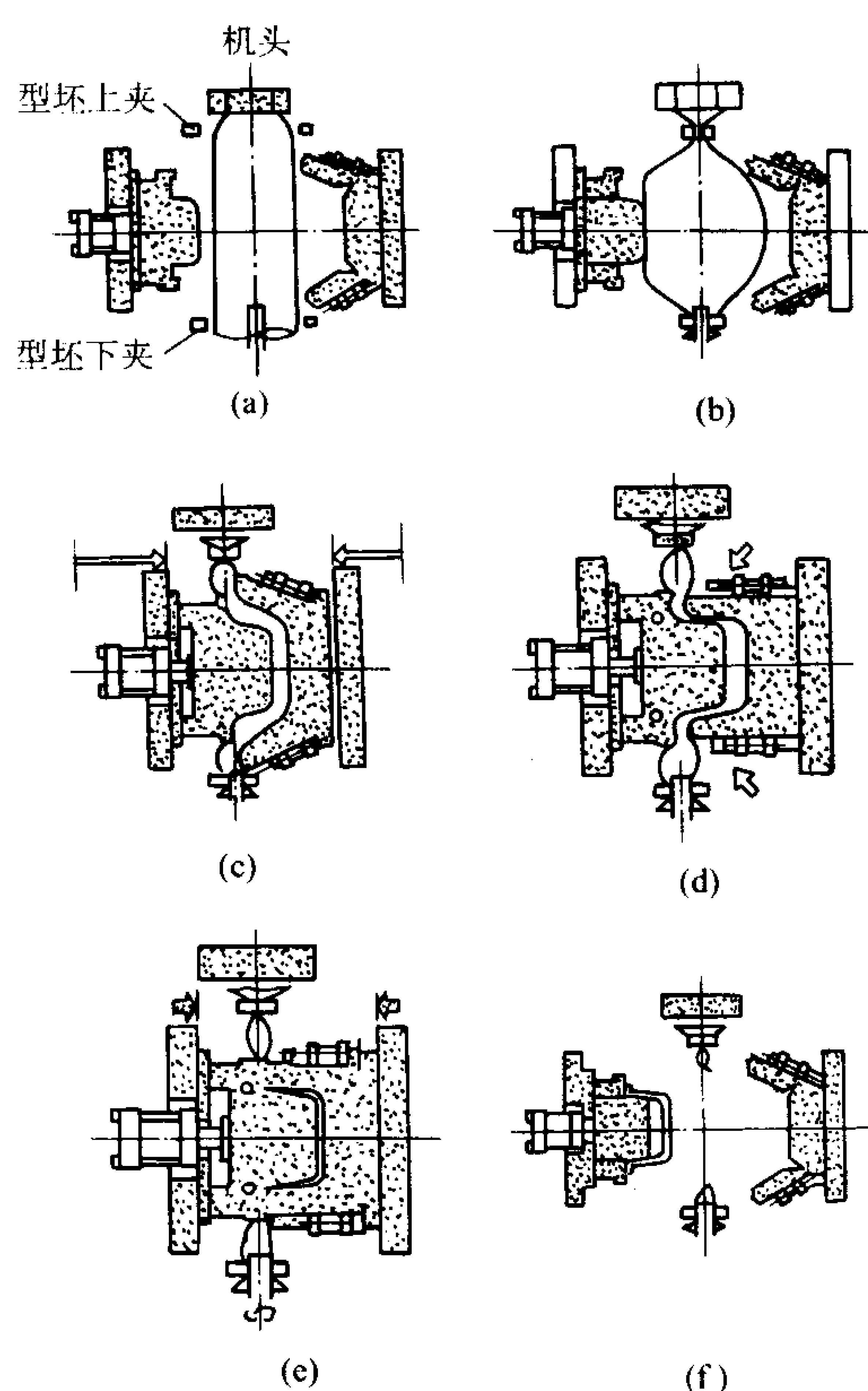


图 2.14-132　夹层超深拉伸成形工艺
(a) 挤出型坯；(b) 型坯下封口，上吹胀型坯；
(c) 预合模，凹模侧板启开；(d) 凹模侧板闭合；
(e) 合模及凹模侧板全部到位；(f) 冷却后开模，制得成品

8　几种常见树脂的中空吹塑

8.1　聚氯乙烯中空吹塑

聚氯乙烯 (PVC) 中空制品按其应用领域可分为食品类和非食品类包装：食品类包装容器广泛用于酱油、辣酱、醋、食用油、矿泉水以及低碳酸饮料等；非食品类包装容器主要用于香波、各种洗涤剂、化妆品、生发香水、生发水、汽油、机械油等以及各种化工产品。聚氯乙烯容器的耐化学介质性见表 2.14-34。

表 2.14-34　PVC 容器的耐化学介质性

介质	适用性	介质	适用性	介质	适用性
蒸馏水	O	硫酸		1%	O
硫酸		10%	O	10%	O
3%	O	48%	Δ	碳酸钠	
30%	O	四氯乙烷	×	10%	O
盐酸		三氯乙烷	×	乙醇	
10%	O	乙酸		50%	O
35%	×	5%	O	99.5%	Δ（失透明性）
氯化钠		甲苯	×		
10%	O	甲乙酮	×	四氢呋喃	×
甘油	O	四氯化碳	×	氨水	×
正丁烷	×	醋酸乙酯	×	二甲苯	×
丙酮	×	苛性钠			

注：O 适用；Δ 可用；× 不适用。

(1) 聚氯乙烯吹塑材料的配方

1) 树脂　用于中空吹塑的树脂 K 值应为 57～65；含凝胶量应小于 10×10^{-6}（避免在制品上产生“鱼眼”）；氯乙烯单体 (VCM) 应低于 1×10^{-6}。

2）热稳定剂　常用有机锡类稳定剂，其效果好，透明度高，用量小于 1.5 phr（质量份）。Ca/Zn 稳定剂对制品的气味影响较小，但稳定效果较差，常与环氧大豆油、氨基巴酸酯等辅助稳定剂并用。用 Ca/Zn 稳定剂聚氯乙烯吹塑困难较大，制品常有雾状，呈淡黄色。可用于食品（饮用水瓶）包装，对含醇较高的物品较差。

3）抗冲击剂　抗冲击剂的选择应不影响制品的阻渗性、耐化学性、耐应力发白、光化学降解、透明度等，并有良好的加工性能包括型坯的熔接性等，常用的抗冲击改性剂有 MBS 和 ABS。MBS 一般用于透明制品，而 ABS 则用于非透明制品，此外也可选用丙烯酸酯改性剂，如丙烯酸丁酯或丙烯酸辛酯制成的弹性体，其玻璃化温度低于 -50℃。吹塑用聚氯乙烯混合料中抗冲击改性剂的含量约为 8 phr、10 phr、14 phr，相应分成低、中、高耐冲击制品，满足不同用途的包装要求。

4）润滑剂　聚氯乙烯中空吹塑使用润滑剂应兼具内、外润滑作用的多组分，最理想的润滑剂有脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪酸皂类及烃类。润滑剂的加入量应严格控制，一般在 1 phr 以下，以免影响制品表面及性能。

5）加工助剂　为了避免熔体破裂（型坯的熔体强度低，延伸大），改善制品表面光泽，减少某些冲击改性剂引起的透明制品发黄、起雾，加速或延缓聚氯乙烯的熔融过程，常加入与树脂相容性好的加工助剂，主要有丙烯酸酯类加工改性剂（ACR）。

6）其他添加剂　根据制品的要求可加入提高热翘曲温度、抗环境开裂、紫外线吸收或色料等。

混合料的配方还应兼顾加工性与成本以及添加剂功能作用及相互间影响和搭配。根据配方要求，硬质聚氯乙烯吹塑制品可分为通用类、食品包装类、耐化学类及高抗冲击类等，见表 2.14-35～表 2.14-38。

表 2.14-35　通用吹塑级聚氯乙烯配方

成　分	用量/份
悬浮 PVC（$K=57$）	100
MBS	8
环氧大豆油	3
Ca/Zn 稳定剂	2
亚磷酸三苯酯	0.5

表 2.14-36　抗冲击吹塑级聚氯乙烯配方

成　分	用量/份
悬浮 PVC（$K=57$）	100
ABS（B 型）	15
环氧大豆油	3～4
TVS8831#	0.3
亚磷酸三苯酯	0.7
Ca/Zn 稳定剂	1.5

表 2.14-37　食品包装用透明聚氯乙烯配方

成　分	用量/份
悬浮 PVC（$K=57$）	100
MBS	8～14
二甲基锡月桂酸酯	1.5
环氧大豆油	2
硬酸酯	1

表 2.14-38　耐化学腐蚀吹塑级聚氯乙烯配方

成　分	用量/份
悬浮 PVC（$K=57$）	100
MBS	8～14
二甲基锡月桂酸酯	1.5
环氧大豆油	2
硬酸酯	1

（2）聚氯乙烯中空吹塑方法

1）挤出吹塑　图 2.14-133 为聚氯乙烯温度-形变曲线。硬质 PVC 的玻璃化温度为 85℃。挤出机一般采用单螺杆，有条件的尽可能采用双螺杆形式。单螺杆要求长径比≥25，压缩比为（1.8～2.5）:1。聚氯乙烯中空吹塑机常采用直接连续挤出方式，不宜用储料式机头。机头流道应畅通、光滑，不允许有死角，避免积料分解，一般采用中心进料机头，见图 2.14-134，这种机头流道短，熔体黏附与降解少。型坯的离模膨胀率为 30%～50%。操作温度应严加控制挤出塑化温度 160～190℃，型坯机头 180～210℃，树脂在机头出口温度达到 190～215℃，若高温挤出树脂易分解产生大量氯化物。聚氯乙烯直接挤出吹塑成形的压缩空气压力为（5～7）$\times 10^5$ Pa。模具应抗腐蚀，并抛光。模具要排气良好，模

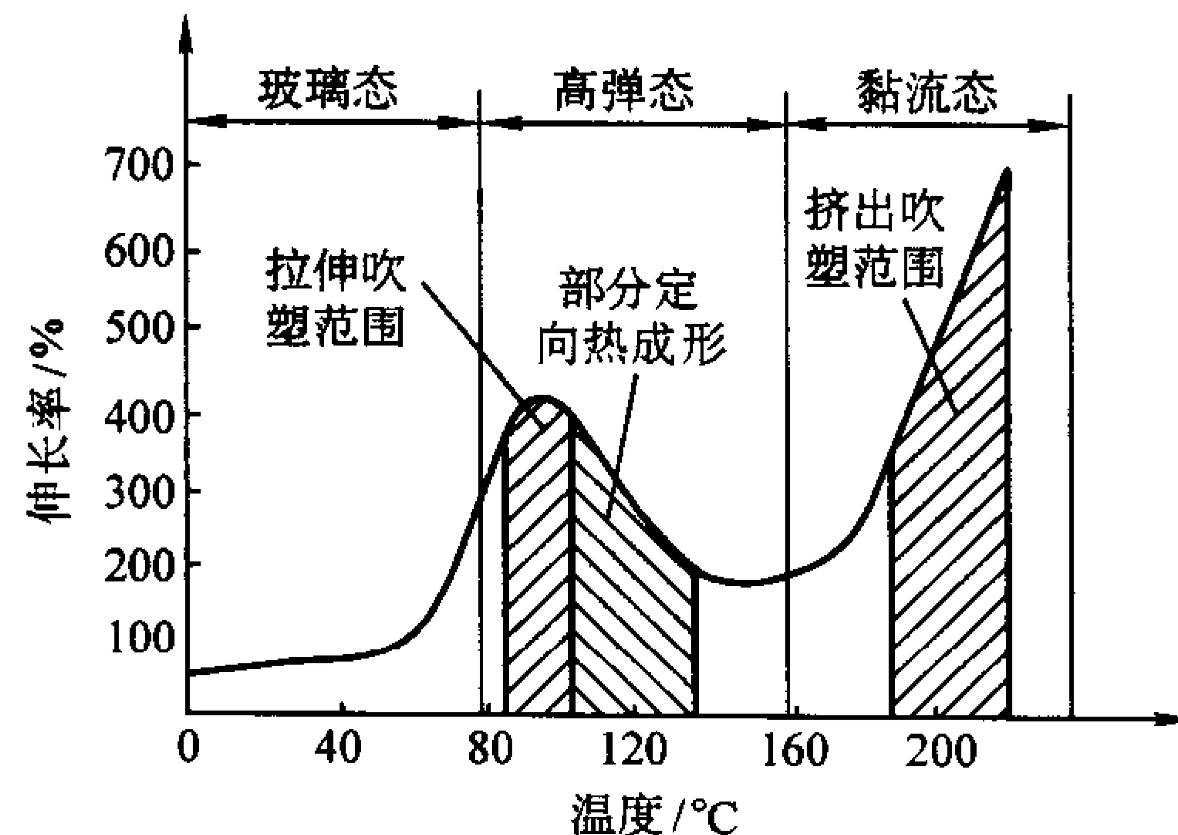


图 2.14-133　硬质聚氯乙烯温度-形变曲线

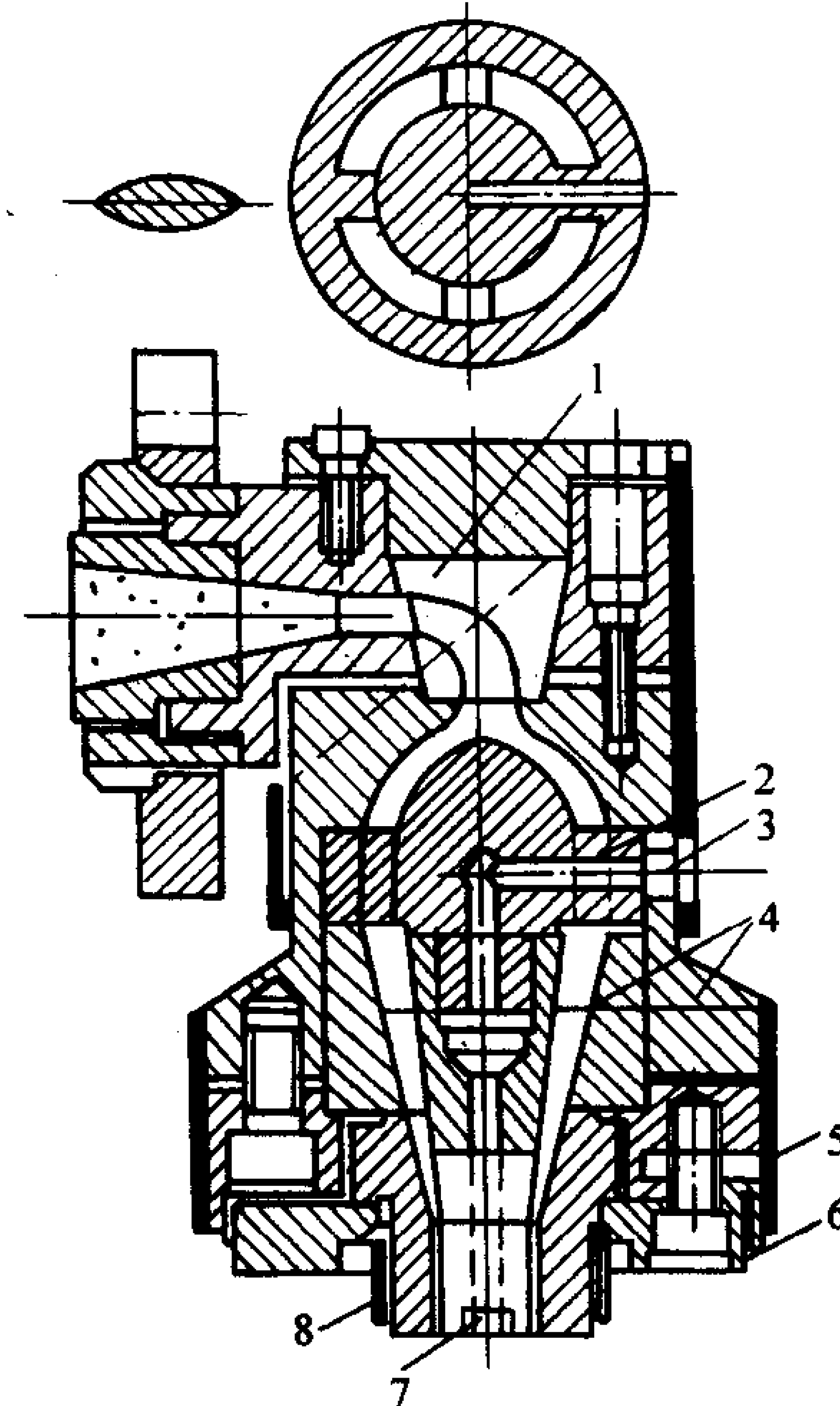


图 2.14-134　适用于聚氯乙烯中空吹塑的中心进料机头
1—组合式熔体转向架；2—分流器；3—空气入口；4—装有可换模架的机头套；5—调芯螺钉；6—紧固法兰；7—芯棒；8—调芯模具头

温一般控制在15~30℃。聚氯乙烯直接挤出吹塑成形中常见不良现象与解决办法如表2.14-39。

表2.14-39 聚氯乙烯直接挤出吹塑成形中常见不良现象与解决办法

不良现象	主要原因	解决方法
壁厚不均	1）型坯壁厚不均匀 2）局部冷却过度 3）挤出速度迟缓	1）调节型坯厚度 2）调节温度分布达到一致 3）提高挤出机转速
机头的合缝线	1）分流梭支架壁厚 2）分流梭之后出料缝阻力不足	1）减薄分流梭支架 2）在口模出料缝处增大阻尼
表面有斑纹	1）口模或心棒表面粗糙度不够 2）口模温度不当 3）原料滑性不足	1）抛光或镀铬，降低表面粗糙度 2）调节温度使之与物料相适应 3）改善物料滑性
挤出不均	1）螺杆转速不稳定 2）原料润滑性能不均	1）改进机械稳定性 2）改善物料均匀性
树脂分解	1）挤出机加热温度过高 2）树脂配方中热稳定性不好	1）降低挤出机温度 2）调整配方，改善热稳定性
容器中泄漏	容器口与盖配合不好	检查尺寸精度，清除口部飞边
制品出现气泡	1）产生气泡 2）型坯夹入空气	1）干燥原料 2）调整挤出机的温度及转速
鱼眼	1）树脂的含凝胶量高 2）挤出温度不够	1）选择所要求的树脂牌号 2）提高挤出温度
落体强度不足	1）树脂选择不当 2）成形温度不当 3）制品底部设计不当	1）选择所要求的树脂牌号 2）设定合适的成形温度条件 3）改进制品底部设计

2）拉伸吹塑 拉伸吹塑的型坯可采用挤出或注塑法，拉伸吹塑应采用悬浮法 K 值为57~60的树脂；稳定剂采用Ca/Zn稳定剂或有机锡稳定剂。配方中抗冲击改性剂和稳定剂用量应少，制品耐化学性提高，对包装的味道或气味影响较小。拉伸吹塑可用热坯或冷坯法。用热坯法时，把型坯温度从190℃（对挤出拉伸吹塑）或230℃（对注塑拉伸吹塑）冷却至90~110℃后即可进行拉伸吹塑。制品的性能随着拉伸比的提高而增加，故尽可能采用较大的拉伸比。一般轴向拉伸比取（1.3~2）:1，径向拉伸比取（2~3）:1，即总拉伸比为（4~6）:1，最大的总拉伸比可到10:1。拉伸速率一般用中等（0.5~2.5 s^{-1}）。

3）注塑吹塑 常用于大批量小型容器（50~350 mL）、尺寸精度要求高（尤其是颈部）的瓶类。注塑吹塑对聚氯乙烯的相对分子质量要求偏低（即 K 值较小），配方中的冲击改性剂用量较大，以提高制品的抗冲击性能。但降低了聚氯乙烯树脂熔体的流动性，使螺杆转动扭矩增大，注塑压力偏高，成形周期往往较长。

8.2 热塑性聚酯中空吹塑

热塑性聚酯（PETP）制品具有对 CO_2、O_2、水蒸气渗透性小，强度、刚度、耐化学剂与耐压性高，透明度与光泽度好等优点。

1）力学强度高 PETP制品特别是常用的拉伸制品明显高于其他常用材料的制品。表2.14-40是PETP瓶和PVC瓶部分强度指标的比较数据。

表2.14-40 PETP瓶与PVC瓶强度比较

项目	双向拉伸PETP瓶		非拉伸PETP瓶		PVC瓶	
	轴向	圆周方向	轴向	圆周方向	轴向	圆周方向
拉伸屈服强度/MPa	8.15	95.3	46.1	44.8	45.7	44.3
拉伸断裂强度/MPa	157.8	162.2	60.7	68.5	39.1	36.4
断裂伸度率/%	80.1	55.3	340	350	134	169
落锤抗冲击强度①/J 试样厚度/mm	3.0 0.3（低黏度PETP）		3.0 0.6（高黏度PETP）		1.0	

① 落锤高度为1 217 mm。

2）阻隔性能良好 PETP制品的阻性，特别是对氧和二氧化碳的阻隔性能突出。

3）单耗低，质量轻 由于PETP制品可以做得很薄，因此PETP制品单耗低，质量轻，有利于降低成本，提高与其他塑料制品的竞争力，同时有利于降低商品的运输费用。PETP瓶与玻璃缸的质量相差尤为悬殊，如表2.14-41。

表2.14-41 PETP瓶与玻璃瓶的质量比较

瓶及容量/mL	双向拉伸PETP瓶质量/g	玻璃瓶质量/g
碳酸饮料瓶		
2 000	57~63	980
1 000	44~46	760
500	29~32	320
200	18~19	120
酱油、调味品瓶		
1 000	32~38	500
调味汁		
500	28~30	
伏特加酒瓶		
1 750	120	1 100

4）保香性能好 PETP制品对于多种有香味物料，如尼拉香料、蒜制剂、咖啡粉、可可、红茶、腌火葱等，保香性突出，对于柠檬香料、咖哩粉等亦有较好的保香。PETP及其他常用塑料的保鲜对比见表2.14-42。

表2.14-42 几种塑料的保鲜性

食品名称	塑料				
	PETP	PVC	PA	PC	LDPE
华尼拉香料	○	△	×	×	××
橘子香料	××	××	××	××	××
柠檬香料	◎	××	××	○	××
咖哩粉	△	△	◎	○	××
大蒜	○	××	×	○	××
咖啡	○	××	×	○	××
可可	○	◎	○	○	×
红茶	○	○	△	○	××
大葱	○	××	×	△	××

注：○优；◎良；△可；×差；××极差。

5）良好的耐药品性 PETP耐多种化学物质的侵蚀，耐

油、耐有机溶剂、耐酸性能良好并具有一定的耐碱性，PETP的耐药品性如表 2.14-43 所示。

表 2.14-43 PETP 的耐药品性

药品	评价	药品	评价	药品	评 价
盐酸		1%苛性钾溶液	△	四氯化碳	⊙
15%	⊙	10%硫酸钠溶液	⊙	热甲酚	溶解
30%	○	氯仿	⊙	硝基苯	溶解
硝酸		四氯化碳	⊙	邻氯酚	溶解
30%	○	氟里昂（45℃）	⊙	苯酚	膨胀
60%	△	乙醇	⊙	苯甲酸甲酯	膨胀
硫酸		乙酸乙酯	⊙	水杨酸甲酯	膨胀
70%	⊙	丙酮	⊙	萘满	膨胀
80%	⊙	苯	⊙		
10%苛性钠溶液	○	二甲苯	⊙		

注：1.⊙优；○良；△可。
2. 试验条件：300℃，浸渍 20 天。

6）所装商品展示性好 PETP 瓶具有很高的透明度，透光率达 90%以上，雾度小于 3%，且光泽度高，其外观可与玻璃瓶相媲美。

7）卫生性能好 PETP 符合 FDA 和中国食品卫生标准要求，可直接与食品、药品接触。

8）回收应用及处理方便 PETP 是被普遍公认的有利环境保护的一种塑料制品，可以通过如下几种途径有效地处理废弃物。

① 通过净化、熔融造粒回收利用，其回收粒子可用于生产 PETP 短切纤维或复制 PET 塑料制品。

② 通过化学降解可制备单体，用以重新合成 PETP 或者用作生产其他化工产品的原料。

③ 焚烧处理回收热能。PETP 焚烧时产生热量约为焚烧 PE 时的一半（约 23 MJ/kg）不会损坏焚烧炉，且不产生危害环境的毒物，只产生二氧化碳和水。

因此 PETP 广泛用于包装尤其是含碳酸的饮料品、奶制品、运动饮料、果汁、茶、咖啡、各种不含碳酸饮料（水、油、醋）、药品、化妆、食油类、化学产品及植物化学品等。

（1）PETP 的特性黏度（IV）

用于吹塑的 PETP 特性黏度一般为 70～75 mL/g，IV 较高能使制品有较高的力学性能与透明度。

1）PETP 的干燥 PETP 加工时，由于 PETP 内部的分子水分和表面吸湿水分与 PETP 熔体发生反应而快速消耗，并使制品出现气泡或放射性斑，透明度下降，同时降低熔体 IV（见表 2.14-44），影响制品力学性能。PETP 吸湿性较大，吸湿平衡量约为 0.4%，要求在加工前严格干燥，含湿气量应小于 0.005%。均采用沸腾或除湿式干燥，条件为：温度 140～180℃，空气露点 −40℃，空气量为 0.06 CMM/（kg·h）（其中 CMM 表示 m^3/min），时间 3～5 h，见图 2.14-135。温度是干燥条件中的关键参数，它与树脂的 IV 有关，温度过高会导致 IV 降低，一般多用 150～163℃，4 h 后应降至 120℃进行保温，干燥时间也不宜过长，否则也会导致树脂 IV 下降。表 2.14-44 表示湿气对 PETP 特性黏度的影响。

2）PETP 的 IV 值对力学性能的影响 拉伸吹塑可明显提高 PETP 制品的弹性模量、抗拉强度和冲击韧性（见图 2.14-136）。图 2.14-136 显示 PETP 型坯在固定拉伸比下吹塑时，制品的径向性能随着 PETP 的 IV 增加而提高，轴向性能则相反。即随着 PETP 制品的各向异性会增加，但两向双折射之平均值几乎不随 IV 而变，即两向平均性能不受 IV 影响。

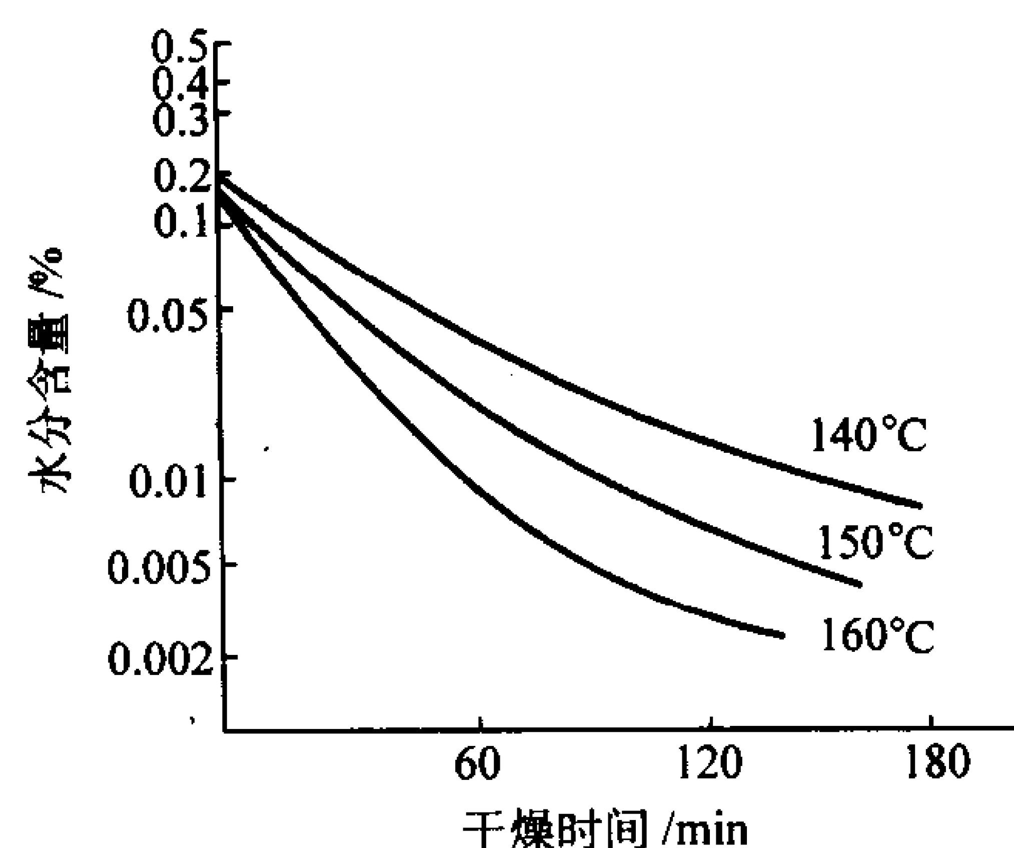


图 2.14-135 PETP 的干燥特性

表 2.14-44 湿气对 PETP 树脂特性黏度的影响

湿气含量/%	初始 IV/mL·g⁻¹		
	72	80	85
0.002 5	70	78	82
0.005 0	68	76	79
0.010 0	66	72	75
0.020 0	60	65	69

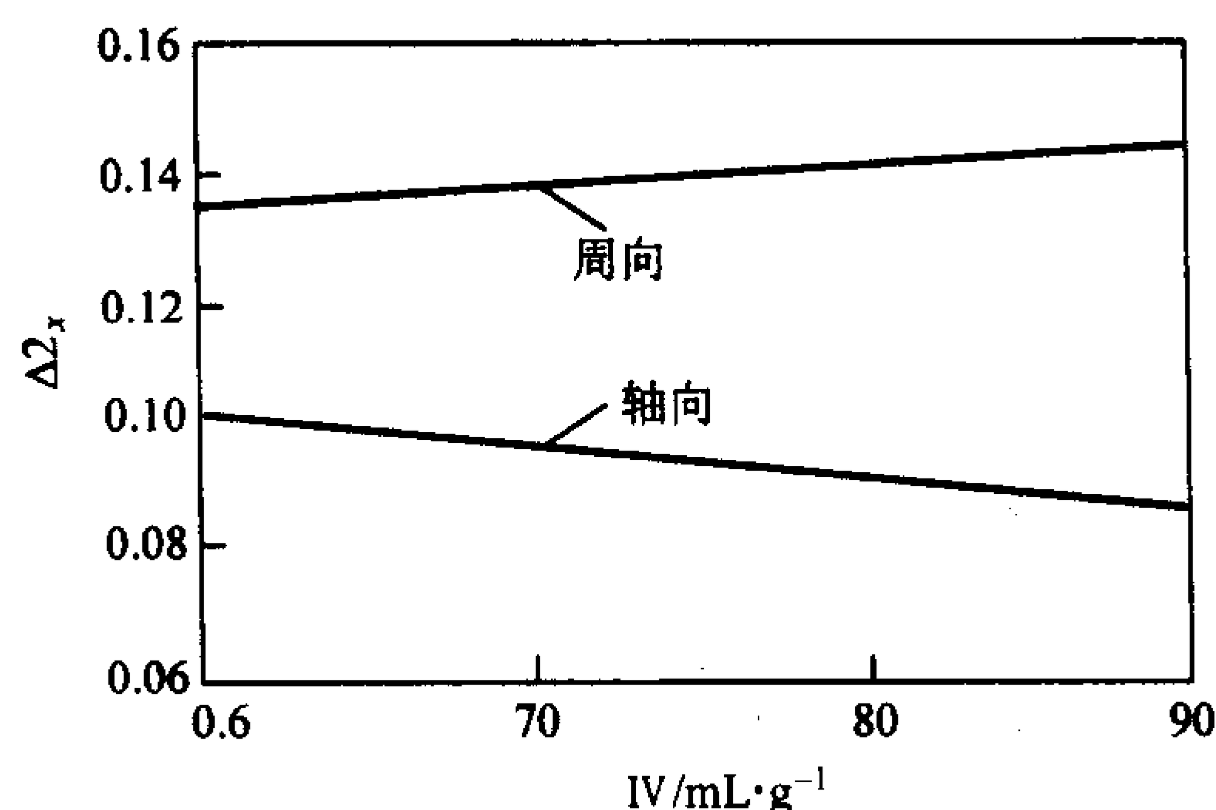


图 2.14-136 PETP 型坯在固定拉伸比下拉伸、吹塑时特性黏度（IV）对瓶子表面平均双折射（$\Delta 2x$）的影响（取向温度为 95℃）

3）PETP 的 IV 值和 DEG 含量对加工温度的影响 图 2.14-137 为 PETP 性能对型坯再加热加工范围的影响。当制品允许的最大雾度为 4%时，IV 值不同的 PETP 有不同的加工范围，IV 值小的加工范围要宽些。PETP 中的二甘醇（DEG）会降低其玻璃化温度，当 IV 值相同时，DEG 含量较高的 PETP 在低温端有较宽的加工范围。同时 DEG 还可降低 PETP 的熔点，使型坯成形在较低的熔体温度下进行。尽管通过选定 IV 值较低或 DEG 含量较高的 PETP 扩大型坯的加工温度，但有一定的局限。

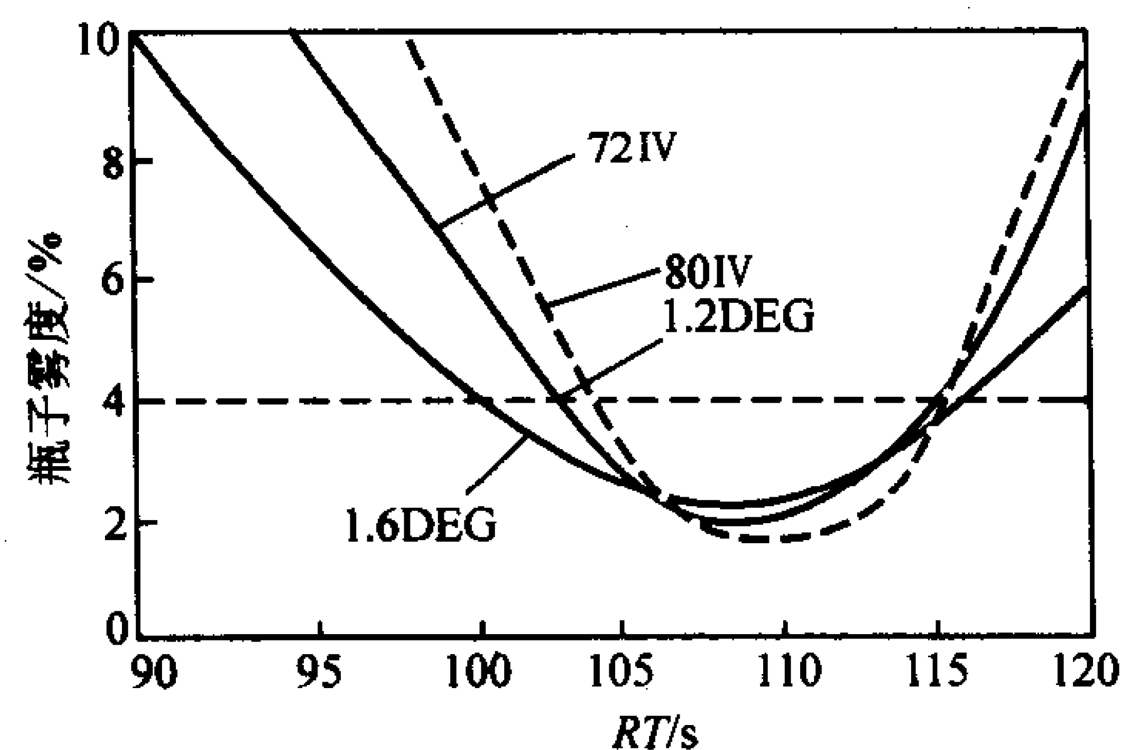


图 2.14-137 PETP 的特性黏度（IV）与二甘醇（DEG）含量对其型坯再加热加工范围的影响

(2) PETP注塑拉伸吹塑

PETP可采用挤出和注塑拉伸吹塑。直接挤出拉伸吹塑仅局限生产小型可一些特殊制品。而绝大多数PETP是用注塑拉伸吹塑成形，其方法仍有热坯法和冷坯法两种。

1）型坯的注塑　图2.14-138是几种PETP树脂型坯与透明性的示例。所以成形型坯时一定要使结晶性乳白色PETP树脂充分熔融，避免型坯出现雾状。

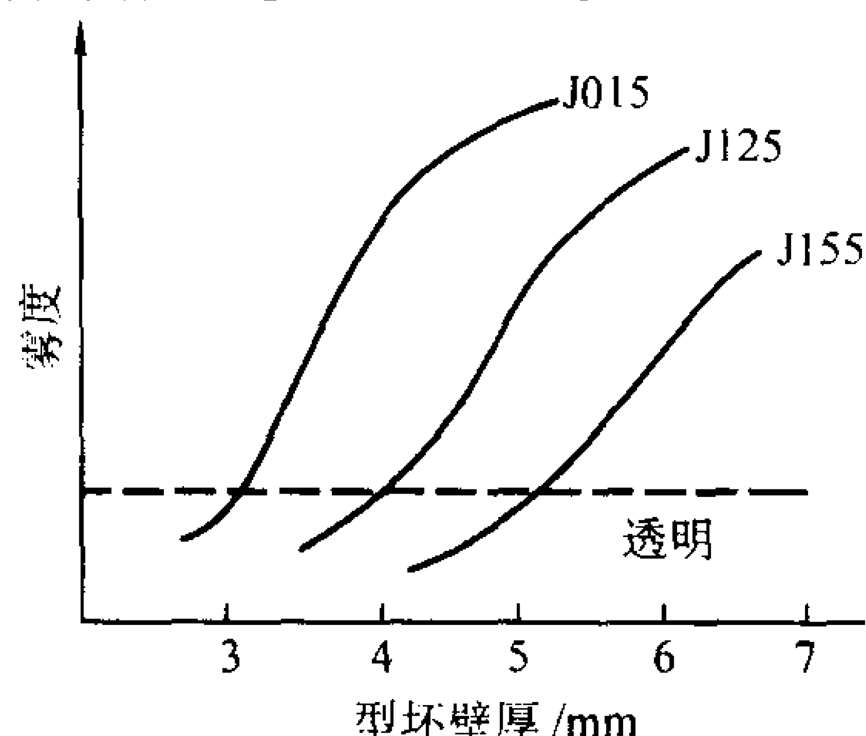


图2.14-138　型坯厚度与透明度

J015—IV0.68；J125—IV0.72；J155—IV1.05

① 树脂熔体温度　一般要求型坯制造时熔体温度以280℃为宜，采用特殊催化剂生产的注塑拉伸吹塑级PETP可在较低温度（265℃）下加工，从而减少乙醛的形成。

② 热流道系统　PETP型坯生产大多用热流道型模具。流道系统必须具备温度控制及流动均衡等调控型功能。型坯应对称设置，流道与喷嘴直径由中间往两边依次适当增加；喷嘴与模具间应隔热并加大流道与浇口直径等，以提高型坯质量。

③ 型坯的冷却　不透明乳白色PETP树脂经干燥、塑化、熔融成透明的熔体注入型坯模具内，由于PETP的结晶速率小，若将熔体快速冷却，迅速通过结晶温度（图2.14-139和图2.14-86）可得到透明的型坯。为此模具应能高效冷却，型坯壁厚小于4 mm时，冷却水温度应在10～15℃，同时对PETP的IV值要求偏高些。

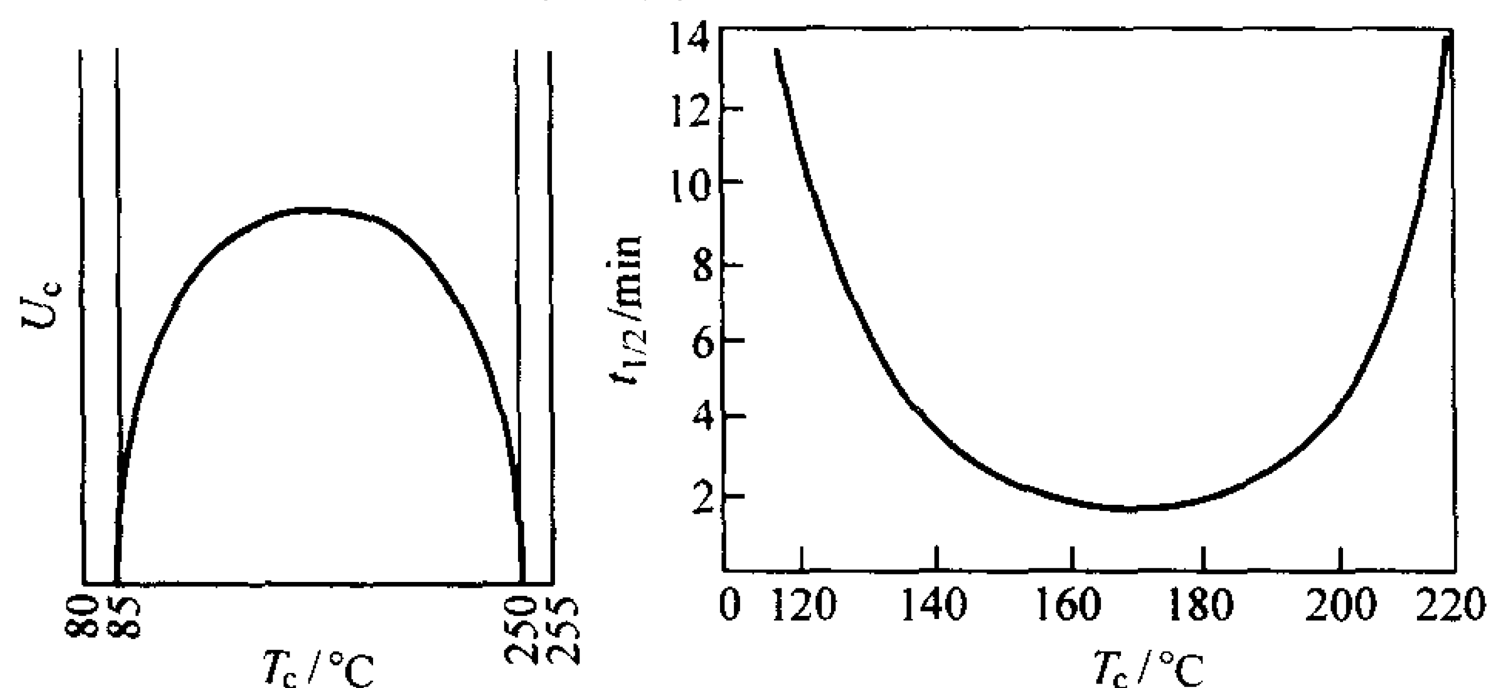


图2.14-139　结晶温度（T_c）对PETP结晶速率Y_c及半结晶时间（$t_{1/2}$）的影响

2）型坯的预热　PETP的型坯预热，一般要求在85～105℃（图2.14-140）。预热的方式较多，预热应保证型坯整体受热均匀，并准确控制预热温度及时间，保证制品壁厚均匀一致，透明度好。预热温度应在其玻璃化温度（69℃）以上10～15℃左右。低于85℃拉伸，制品表面会产生珠状光泽的应力白化，透明度差，高于105℃预热时间长会出现结晶白化现象。

3）型坯的拉伸吹塑　对受内压PETP的注塑的吹塑制品，总拉伸比应取10:1或更大一些，径向拉伸比为（4～7）:1，轴向为（1.4～2.6）:1。当径向拉伸比与型坯壁厚保持不变时，适当增加轴向拉伸比可使制品较厚的部分变薄，改善壁厚分布，拉伸比过大使制品出现应力发白。拉伸比可随PETP特性黏度（IV）的降低而增加，见图2.14-141。型坯经预热及温度调节后移至拉伸吹塑模具，先进行轴向拉伸，拉

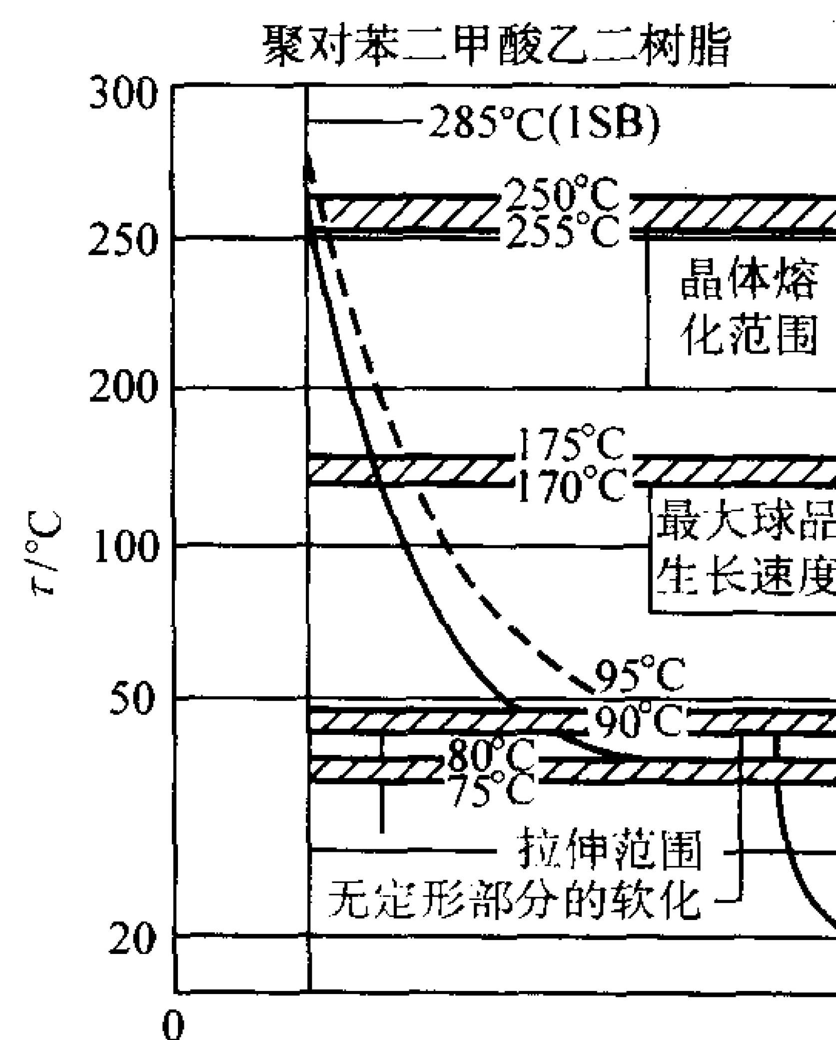


图2.14-140　PETP预热处理特性温度变化

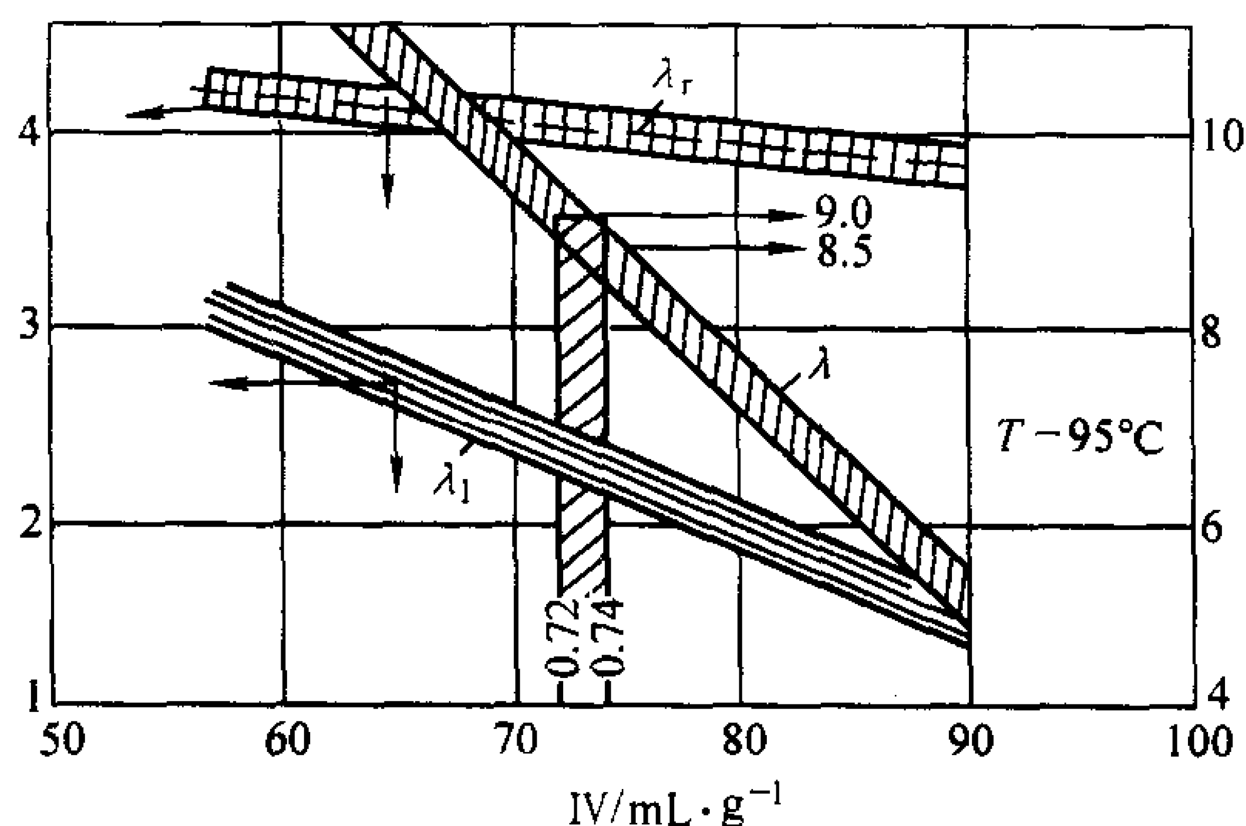


图2.14-141　拉伸比值随PETP特性黏度（IV）的关系

λ_1—轴向拉伸比；λ_r—径向拉伸比；λ—总拉伸比

伸速率一般为0.95 s^{-1}左右，再导入压缩空气进行径向吹胀、轴向拉伸。径向拉伸可采用单级压缩空气（约2 MPa），也可用双级压缩空气，即先导入1～1.5 MPa空气吹胀型坯使与模腔接触后，再导入2.5～3 MPa空气，再使制品与模腔紧密接触而快速冷却。压缩空气需经除湿和滤油处理，以免影响制品的透明度。

PETP制品存在拉伸定向部分和非定向部分，而且它们又是相连的，接近于未拉伸部分的热定型速度较慢。提高拉伸制品耐热性的方法是提高拉伸吹塑模具的温度，以便使制品在较高的温度使用时的收缩率足够地少，但这势必延长生产周期，使制品的成本上升，因此模具温度也可采用较高温度（达80～100℃），见图2.14-142，此时有利于制品的热定型，提高制品的耐热性。

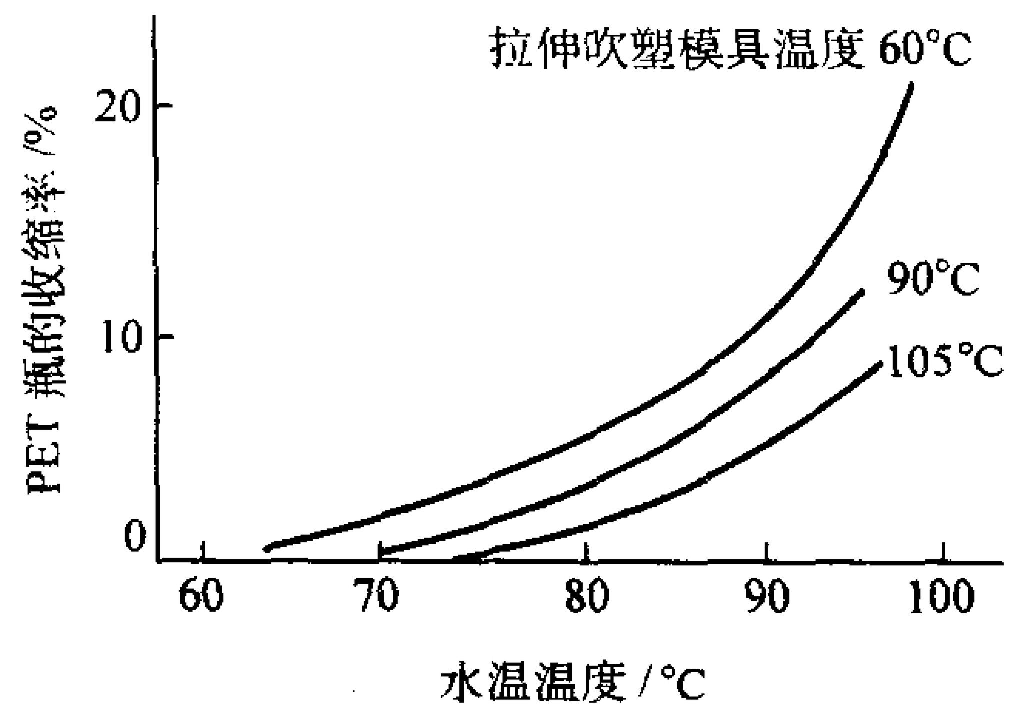


图2.14-142　PETP制品的耐热性与拉伸吹塑模具温度间的关系

4）注塑拉伸吹塑成形的不良现象、产生原因及解决办法　参见表2.14－45。

(3) 特殊要求的PETP注拉吹塑

1）气体阻透性　国内外啤酒行业要求啤酒的保质（鲜）期为120天至6个月，此期间，外部空气中的O_2渗入应<0.1%，

表 2.14-45 PETP 拉伸吹塑成形的不良现象、产生原因及解决办法

不良现象	起 因	解决办法
(1) 型坯透明性不好	1) 树脂干燥不足 2) 树脂结晶快 3) 树脂温度低 4) 型坯冷却不足 5) 树脂塑化不良 6) 混入其他树脂 7) 型坯壁过厚	1) 在 150℃干燥空气中将树脂干燥 3 h 以上，使水分含量低于 0.005% 2) 使用结晶慢的、IV 值高的树脂或者共聚物 3) 升高温度 4) 延长冷却时间，降低注射模具温度 5) 提高背压 6) 清理注塑机内停留的其他树脂 7) 修整注塑型坏的模具
(2) 瓶子透明性不好	1) 型坯不透明 2) 再加热温度高 3) 再加热时间长 4) 吹塑空气含水分 5) 吹塑模具表面粗糙	1) 见 (1) 的办法 2) 降低加热槽温度，降低芯子温度 3) 缩短再加热时间 4) 采用干燥器除去水分 5) 研磨模具表面
(3) 瓶子珍珠般光泽、白化	1) 型坯拉伸温度低 2) 型坯壁厚不均 3) 型坯温度不均	1) 升高树脂温度、缩短注射冷却时间、提高再加热温度、延长再加热时间、提高注塑模具温度 2) 见 (5) 的办法 3) 见 (5) 的办法
(4) 型坯底脱落	1) 型坯拉伸温度低 2) 型坯底部温度高 3) 拉伸棒速度过快 4) 浇口部分截得过多	1) 见 (3) 的办法 2) 提高底部以外部位的再加热温度 3) 降低拉伸棒移动速度 4) 调整浇口截割刀
(5) 型坯温度不均	1) 树脂温度不均 2) 注塑模具温度不均 3) 注射压力与温度不适 4) 再加热不均 5) 型坯壁厚不均	1) 减少物料在料筒、喷嘴、热流道里的滞流时间，稳定进料 2) 调节料筒、喷嘴、热流道温度 3) 改善冷却水 4) 调节注射压力与速度，改善上、下温度的平衡 5) 改善再加热槽与芯子的配合 6) 改良模具结构
(6) 型坯壁发生偏差	1) 注射压力高 2) 树脂温度低（黏度高） 3) 注射模芯变形 4) 模具加工精度差 5) 注塑模装配不良	1) 降低注射压力 2) 升高树脂温度 3) 改变注射模芯形状 4) 提高模具加工精度 5) 使注射芯子、模腔、热流道等配合好
(7) 底部浇口偏移	1) 一次、二次吹塑吹胀速率过快 2) 一次吹塑压力过高 3) 拉伸棒速度过慢 4) 型坯温度不均 5) 型坯壁厚不均	1) 改变限位开关的位置，使动作延缓 2) 降低一次吹塑压力 3) 提高拉伸棒速度 4) 见 (5) 的办法 5) 见 (5) 的办法
(8) 瓶的形状不符合要求	1) 型坯温度不均 2) 型坯壁厚不均 3) 型坯温度低 4) 吹胀空气压力低 5) 吹胀空气流量不足 6) 吹胀空气升压慢 7) 拉伸倍数过大 8) 吹塑模具排气不良 9) 吹塑模温度过低	1) 见 (5) 的办法 2) 见 (5) 的办法 3) 见 (3) 的办法 4) 提高吹胀空气压力 5) 加大气量 6) 设储气罐，改良管道、阀门排布 7) 设计适当的拉伸倍数 8) 改善吹塑模具排气，在模具分型面及倒角处设排气口 9) 提高吹塑模温度
(9) 瓶壁厚度不均	1) 型坯温度不均 2) 型坯壁厚不均 3) 拉伸倍数低 4) 型坯拉伸温度过高 5) 树脂特性黏度过低	1) 见 (5) 的办法 2) 见 (5) 的办法 3) 设计足够大的拉伸倍数 4) 降低拉伸温度 5) 使用特性黏度高的树脂
(10) 瓶身薄	拉伸温度过高	降低拉伸温度
(11) 瓶上部薄（底部厚，落体强度不足）	1) 拉伸棒速度快 2) 一次吹胀压力低 3) 二次吹胀时间不适 4) 拉伸温度不适	1) 延缓拉伸棒速度 2) 提高一次吹胀压力 3) 提前二次吹胀开始时间 4) 降低加热芯棒温度，提高加热预底部温度
(12) 瓶底薄	1) 拉伸杆速度慢 2) 一次吹胀压力高 3) 二次吹胀时间不适 4) 拉伸温度不适	1) 提高拉伸杆移动速度 2) 降低一次吹胀压力 3) 延迟二次吹胀开始时间 4) 提高加热温度，提高预加热槽上部温度

CO_2 透过瓶的损失 < 15%，而 PETP 对两种气体的阻透性只能达到 1/5 ~ 1/2，因此一般 PETP 瓶的保质期（鲜）仅为 10 ~ 15 天。对于长期保质和保鲜的饮料、食品包装，要求有高阻渗。单纯 PETP 材料的拉伸制品达不到保质保鲜要求，为此可采用以下几种方法。

① 表面涂覆法　即在 PETP 制品外表面涂覆一层厚约 2.5 ~ 20 μm 的高阻渗性树脂，常用 PVDC 共聚物乳胶涂覆到制品表面，或涂覆在型坯上，干燥后再拉伸吹塑，如图 2.14-143。用于 PETP 的 PVDC，其 VDC 含量最好为 90%。

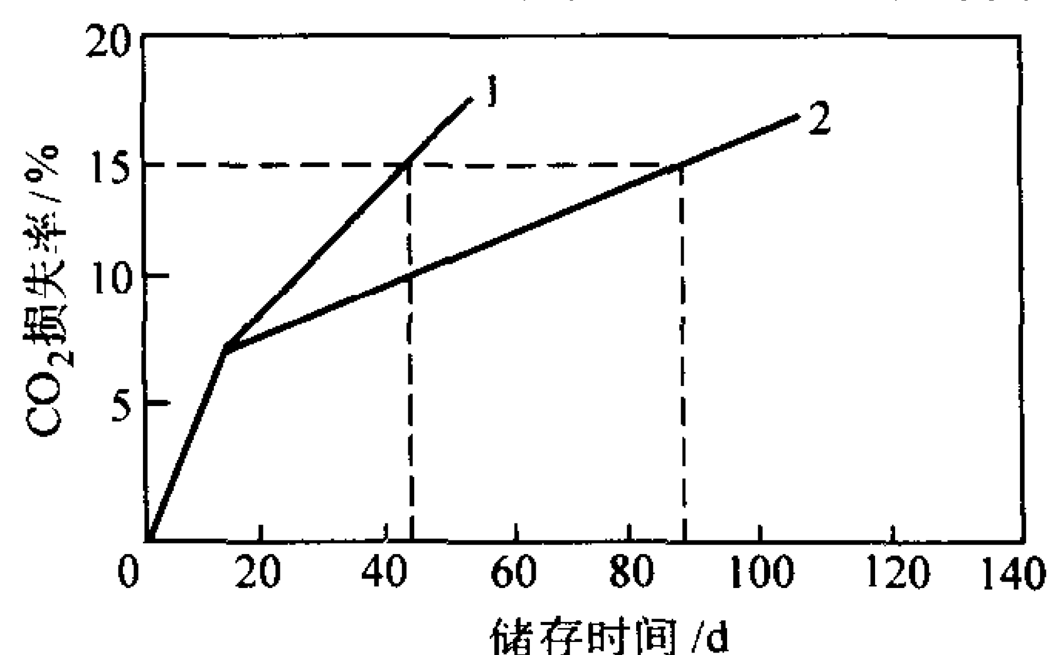


图 2.14-143　未涂覆（1）与涂覆 10 μmPVDC（2）PETP 瓶透 CO_2 率比较

PETP 表面涂覆 PVDC 工艺见图 2.14-144。PETP 瓶若放置时间长，则在涂覆 PVDC 乳液前需进行喷淋洗涤，随后再鼓风干燥。PDVC 乳液在使用前应过滤，保证乳液中杂质含量小于 200×10^{-6}。涂覆方法可分别选用浸涂、喷涂或流涂。

② 与 EVOH 或 MXD6 尼龙共混　用 5% ~ 20% EVOH 的共混料，可注塑拉伸吹塑高阻渗性制品。因 EVOH 的软化温度比 PETP 低得多，在热风干燥共混时，温度为 100℃，时间达 16 h。成形注塑型坯的熔体温度约 230 ~ 280℃，型坯预热和拉伸吹塑与纯 PETP 基本相同，但拉伸温度为 100 ~ 114℃，可使共混料制品径向与轴向的力学性能更趋平衡（图 2.14-145），并明显改善制品的阻 O_2 渗透性，见图 2.14-146。EVOH 在共混料中的含量对制品的阻氧性有很大的提高（见图 2.14-146）。EVOH 与 PETP 共混料拉伸吹塑制品不透明。MXD6 尼龙的阻透性比 PET 高 19 ~ 20 倍，且加工温度与 PET 相似。

2）耐热、耐压　啤酒瓶要在 71 ~ 89℃条件杀菌后灌装，或经 15 ~ 65 s 瞬时杀菌灌装后在 65℃以上经 30 min 左右巴氏杀菌（我国均采用后法）；啤酒瓶回收、重复使用时还要经受 75 ~ 80℃碱液清洗而不收缩。而 PETP 瓶只能在 59℃碱洗净化，一般 PETP 瓶难以达到。此外，表面易划伤、“残香”和重复回收使用等问题需进一步地解决。

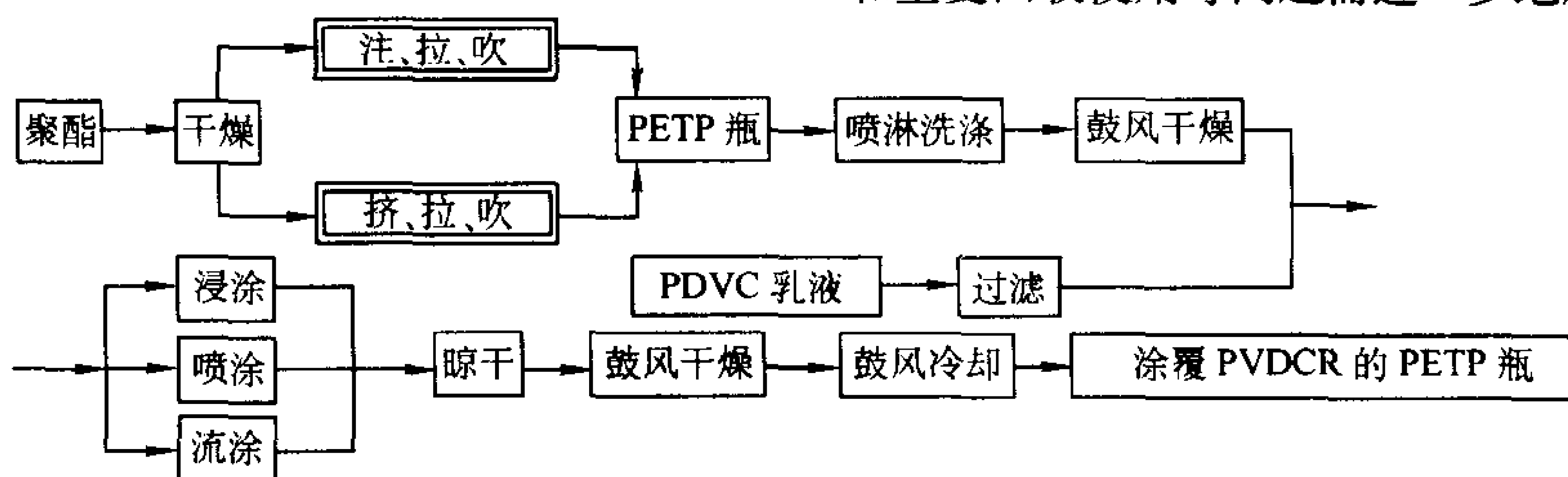


图 2.14-144　PVDC 表面涂覆工艺

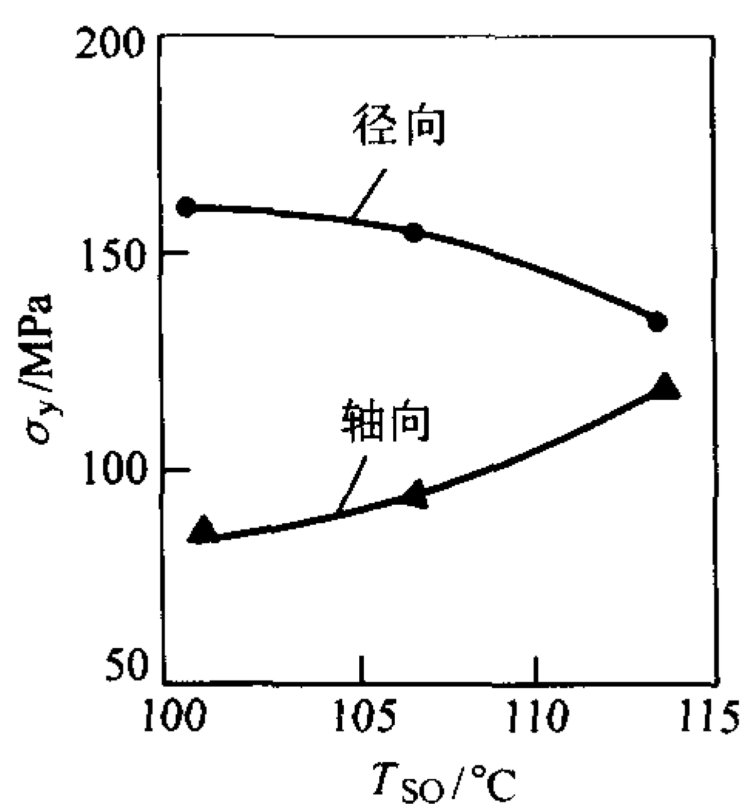


图 2.14-145　型坯外壁拉伸温度（T_{SO}）对 PETP/10% EVOH 拉伸吹塑瓶屈服拉伸应力（σ_y）的影响

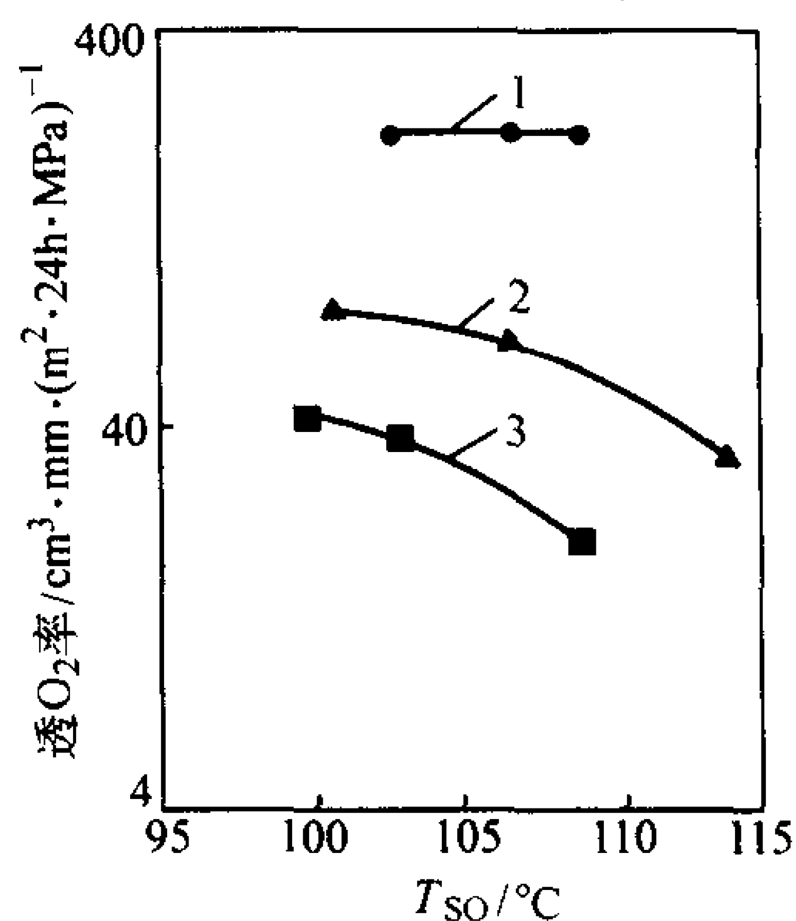


图 2.14-146　型坯外壁拉伸温度（T_{SO}）对拉伸吹塑瓶阻透 O_2 率的影响
EVOH 含量：1—0；2—10%；3—18%

PETP 热翘曲温度为 70℃，普通 PETP 制品的结晶度约为 25%。不少食品、饮料要在 80 ~ 90℃下热罐装，传统的 PETP 瓶在灌装温度下会出现体积收缩、颈部软化，见图 2.14-147 所示。

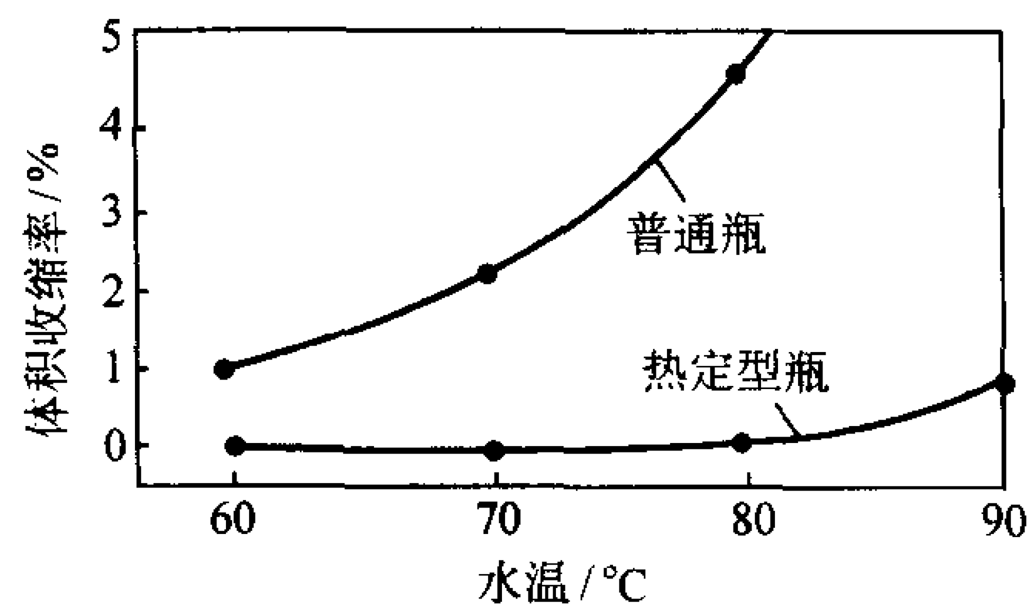


图 2.14-147　PETP 瓶热灌装后的体识收缩率

① SBO 热定型工艺　PETP 是一种由结晶状态的材料和非结晶状态材料组成的半结晶热塑料，一只标准瓶在 60℃时开始软化。瓶坯在一般正常工艺下拉吹成形过程中，瓶内部会产生机械应力被封闭在瓶子材料中，并可能因受热而松弛，从而发生“记忆”变形，见图 2.14-148a)。热灌装工艺则能增加制品结晶度和松弛内应力，见图 2.14-148b)。热定型包括提高对瓶坯加热温度和延长瓶子与热模接触时间，热定型使得瓶体材料结晶度提高 30% ~ 35%，并使分子链重新排列，这样使得瓶体材料的应力维持较低的水平。

② SBO 热定型瓶的设计　为热定型瓶优化性能，采用热定型工艺时，需对瓶制品进行特殊的设计，瓶坯的外形必须经专门的设计以实现最佳双向拉伸比，从而在减轻包装质量的同时减少驻留的残余应力。

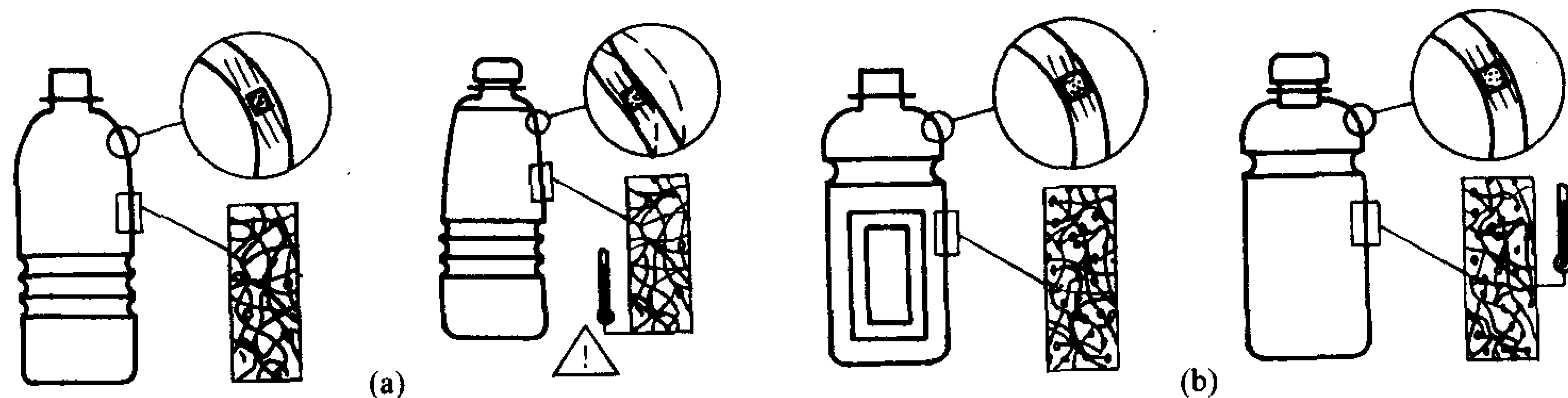


图 2.14-148 标准工艺与热灌装工艺的瓶
(a) 标准工艺；(b) 热灌装工艺

SBO 采用轮式机械原理，节省能源，成本低，为快速转换系统。瓶坯加热模温控制在 ± 1℃以内，由机械控制拉伸速度保证产品的一致性。瓶口在炉内不会过度受热（转轴和专门的保护装置），吹塑时瓶颈内外处于等压状态（罩式吹嘴），以便更好地保护瓶口；脱模前将冷却空气注入瓶内以确保瓶子的热稳定，因而保证了正确脱模，从而达到高质量的外观；能连续吹制，制品能耐灌装温度可达 88 ~ 94℃。用于盛装非充碳酸液体巴氏灭菌瓶可在温度为 75℃状态下持续 10 min 杀菌。

通过热定型方法加工的 PETP 瓶，多种物理机械指标均有很大的改善，特别是耐热性有大幅度提高。热灌装瓶的要求见表 2.14-46。

表 2.14-46 热灌装瓶要求

项目	热灌装瓶		巴氏灭菌瓶
灌装条件	75 ~ 85℃	750 ~ 85℃，94℃连线灌装	75℃/10 s
待装产品	运动型饮料	果汁、茶、咖啡类饮料	非充气碳酸饮料
模温	80 ~ 120℃	120 ~ 135℃	待确定
结晶度	25% ~ 30%	30% ~ 35%	根据工艺确定
特殊瓶口	待确定	需要	需要
空气冷却	待确定	需要	待确定

③ ASB 和 Sidel 双吹法　此法型坯先吹胀至瓶的最终尺寸的 150%。料坯随即转送至一个工位于 220 ~ 230℃下持续 30 s 热处理，在那里收缩至成品尺寸稍小些，使结晶度达到 40%，在结晶发生时，预吹塑过程中残留应力同时得到松弛。瓶本身达到 170 ~ 18℃的温度，然后再传至下一个 100℃温度的模具中，并被再次吹胀至最终形状。

(4) 注塑吹塑

PETP 注塑关键是控制注塑的熔体温度（275 ~ 285℃），一般正常注塑工艺约高 50℃。熔体充满型坯后，需快速冷却至 145℃以下，比玻璃化温度（82℃）高，若越接近玻璃化温度，制品的透明度越高。因此，模具冷却水温要低于 10 ~ 35℃。同时，型坯芯棒可用冷却水或气体进行冷却，使型坯温度分布均匀。在吹塑和脱模工位，吹胀气体应在芯棒内形成环形流，以保证有较一致的温度分布，芯棒各段温度应控制在：头颈部 35 ~ 45℃，中部 40 ~ 50℃，尾部 23 ~ 25℃。吹胀空气压力为 1.2 MPa。可用制冷水（5 ~ 10℃）冷却吹塑模具，使制品快速冷却，得到透明度高的制品。

PETP 很少采用挤出吹塑，因为 PETP 树脂熔体接近牛顿流体，不适于挤出吹塑，只有在 PETP 中添加多功能共聚单体，以形成支链，加宽相对分子质量分布，方可用于挤出吹塑。

PETG 共聚聚酯是一种非结晶树脂，玻璃化温度为 81℃，可用于挤出吹塑。

8.3 聚烯烃中空吹塑

聚烯烃（包括 HDPE、LDPE、LLDPE）是吹塑采用最多的一类树脂，其物理力学性能及用途见表 2.14-9，优良的耐化学性见表 2.14-47。

表 2.14-47 聚乙烯耐化学药品性能

化学品		20℃	50℃	80℃	化学品		20℃	50℃	80℃
无机酸	铬酸 80%	★	★	△	无机盐水溶液	氯化铵	★	★	★
	盐酸	★	★	★		硝酸铵	★	★	★
	过氧化氢	★	★			漂白粉	★	★	★
	氟化氢	★	★			氯化钙	★	★	★
	浓硝酸	×	×	×		碳酸钠	★	★	★
	硝酸 50%	△	×	×		次氯酸钠	★	★	★
	硝酸 20%	★	★	△		硫酸钠	★	★	★
	磷酸	★	★	★		氯化锌	★	★	★
	浓硫酸	★	×	×	有机酸	醋酸 99%	★	★	△
	硫酸 70%	★	△	△		醋酸 10%	★	★	★
	硫酸 50%	★	★	★		酸	★	★	
碱	氨水	★	★			柠檬酸	★	★	★
	氢氧化钾	★	★	★		甲酸（蚁酸）	★	★	
	氢氧化钠	★	★	★		油酸	★	★	△

续表 2.14-47

化学品		20℃	50℃	80℃	化学品		20℃	50℃	80℃
有机试剂	苯	△	△		有机试剂	环己酮	★	★	★
	四氯化碳	△				乙醇	★	★	
	环己烷	△				甘醇	★	△★	★
	二氯乙烯	△	△			丙三醇	★	★	★
	柴油	★	★	△		1-戊醇	★	★	★
	庚烷	★	★			丙醇	★	★	★
	石油醚	★	△			洗刷水	★	★	★
	三氯乙烯	△	×		其他	蒸馏水	★	★	★
	甲苯	△	×	×		亚麻仁油	★	★	
	二甲苯	△	△			过氧化氢	★	★	★
	丙酮	★	★			牛奶	★	★	★
	苯胺	★	★	△		橄榄油	★	★	★
	苯甲醇	★	★	★		葡萄糖	★	★	★
	丁醇	★	★	★		食用油料	★	★	★

注：★稳定；△比较稳定；×不稳定。

分子量的大小（熔融指数—— MI 大小）是影响 PE 性能的最重要因素，见表 2.14-4 和表 2.14-5。相对分子质量（30～50）万的高分子量、高密度聚乙烯（HMWHDPE），熔融黏度大，型坯不易产生垂伸，适于制适大型中空吹塑制品，其耐冲击性、耐环境应力开裂、耐蠕变性能也特别优良。

不同密度、不同熔融指数的 PE 常掺混使用，掺混 PE 混合物的密度及熔融指数可由图 2.14-149 和图 2.14-150 求得。例如，相对密度 0.960 和 0.930 的 PE 以 50%∶50% 的比例相混合，先在 0.960 和 0.930 两点间画一直线，然后从 50%组分处作垂线与之相交，该点的密度（纵坐标值）0.945 即为掺混物密度。同样相对密度 0.960 和 0.916 两种 PE 相混，相对密度从 0.960 和 0.916 两点间的直线上由相应配比对应点给出。图 2.14-149 的应用方法与图 2.14-148 类同。

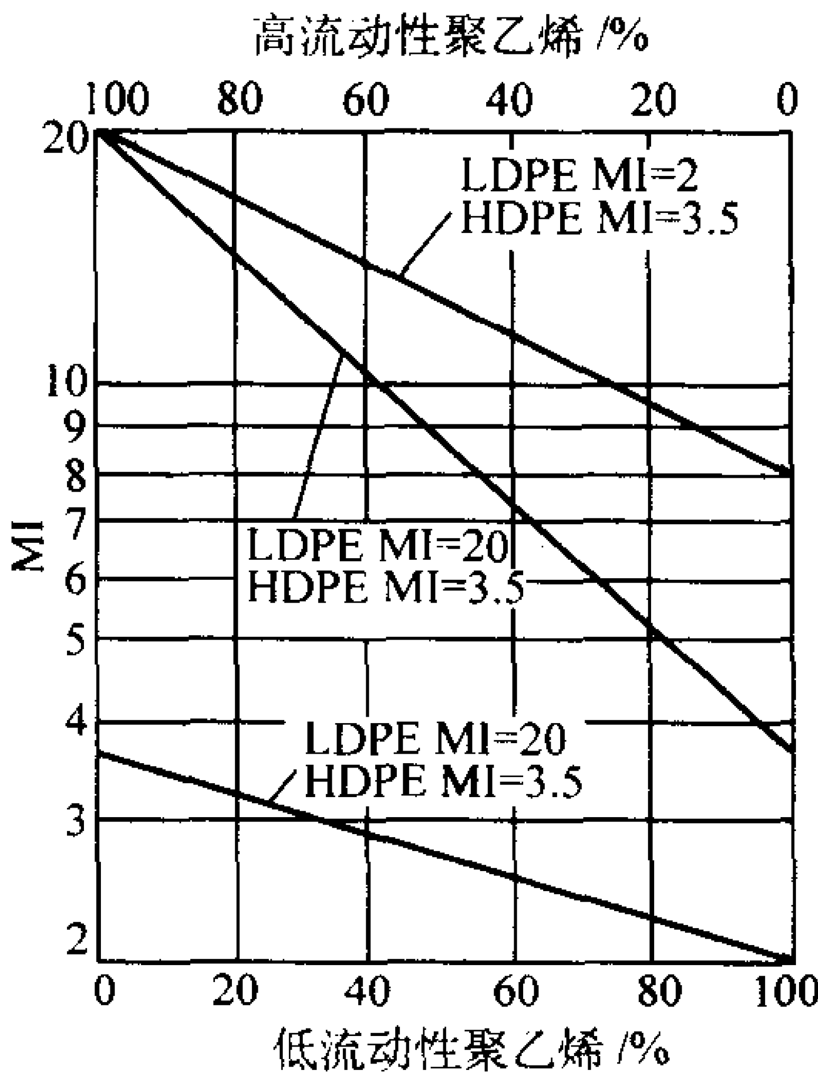


图 2.14-149　混合 PE 熔融指数

（1）低密度聚乙烯（LDPE）

低密度聚乙烯（LDPE）的结晶度约为 60%，制品的硬度与刚度较低，吹塑级 LDPE 的 MFR 为 0.1～0.8/（10 min），制品主要用于化妆品与药品包装、小型容器、储罐及铁桶的内衬和折叠式软塑包装容器。

（2）高密度聚乙烯（HDPE）

高密度聚乙烯（HDPE）的结晶度达 80%～90%，表 2.14-4 为HDPE的密度、相对分子质量及流动比对其吹塑制品性能的

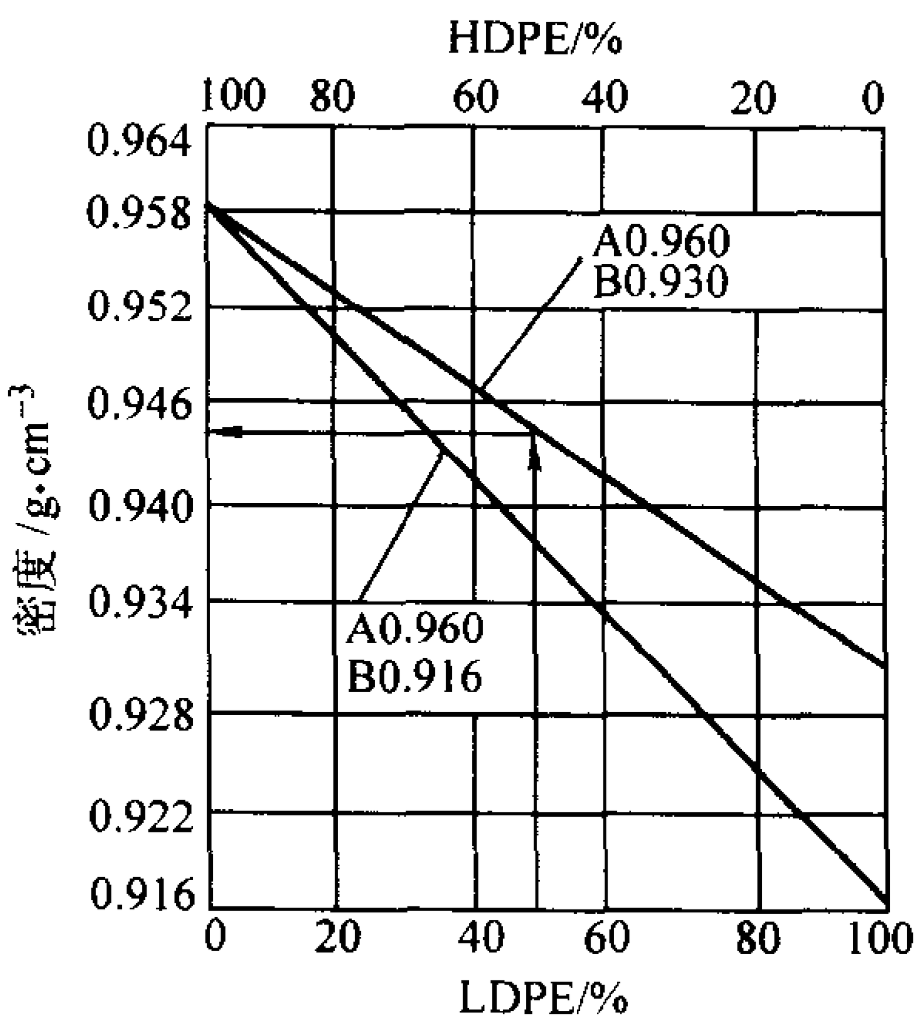
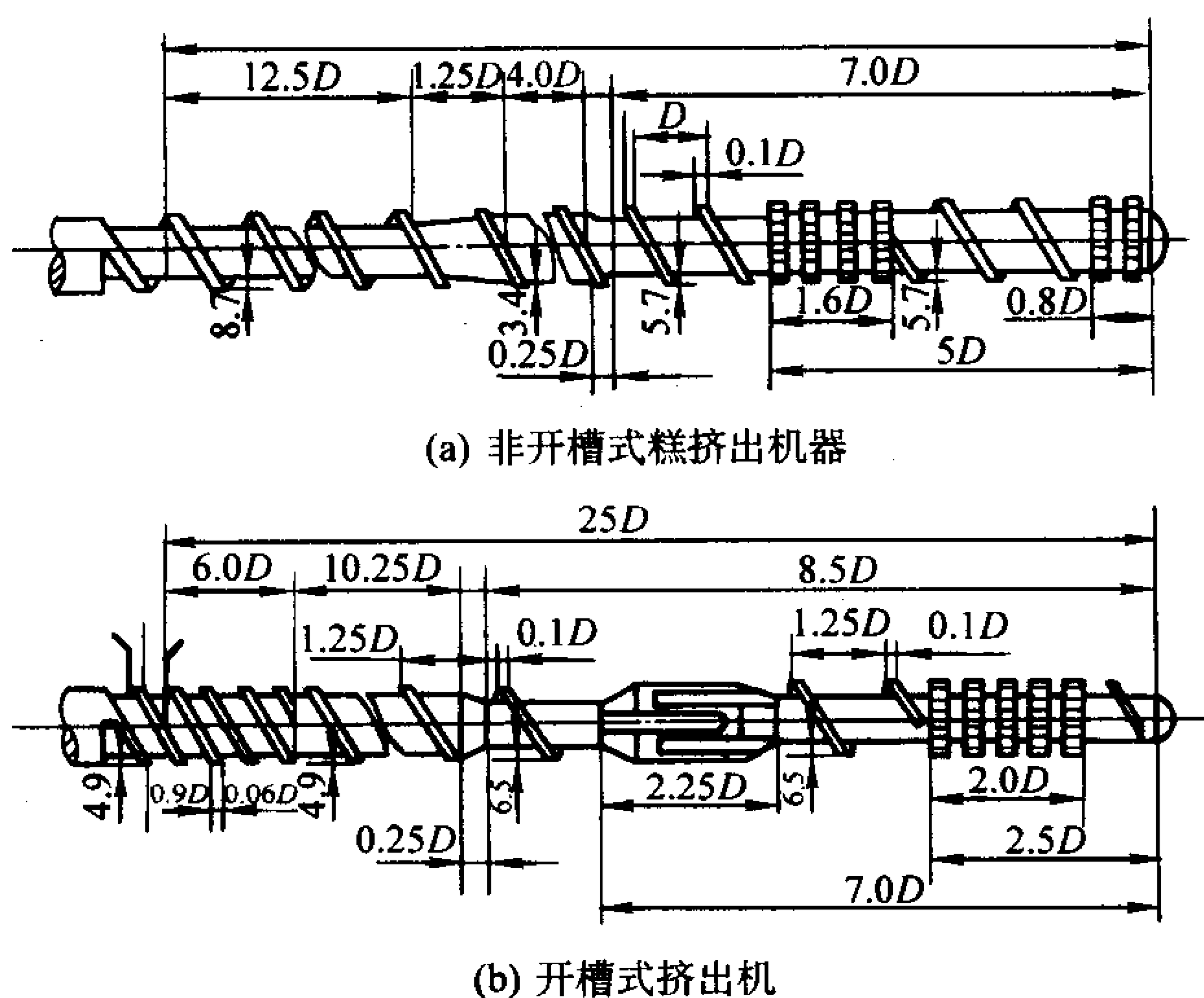


图 2.14-150　混合 PE 密度

影响，用于一般中空吹塑的 HDPE，MFR 为 0.25～0.35 g/（10 min）。其制品的刚度、强度、硬度、抗蠕变性、光泽度与阻隔湿气渗透性均高，耐油、脂、酸及碱，但阻 O_2 及 CO_2 渗透性能很差，会被强氧化剂破坏，耐环境应力开裂性较低，见表 2.14-9。大型中空容器制品及工业配件用一般 HDPE不能满足要求，应选用 HMWHDPE（高相对分子质量高密度聚乙烯）甚至 UHMWPE（超高相对分子质量聚乙烯），其密度一般为 0.945～0.955 g/cm^3，MFR2～15 g/（10 min）。

HDPE 可通过连续挤出吹塑或间隙吹塑成制品，因型坯可在较宽的温度范围内保持较好的熔体强度，故螺杆的压缩比可取大些，剪切程度高些，以提高熔体混炼的均匀性，对于中、高相对分子质量的 HDPE，则要采用混炼效果极好的分离型螺杆或混炼型螺杆，如图 2.14-151 所示。对于低、中等相对分子质量的 HDPE，使用非开槽进料段的挤出机已能满足。图 2.14-151a）是非开槽挤出机配套的螺杆结构，它有设置两段混炼元件，起分流混炼作用。用非开槽挤出机加工 HMW 尤其是 UHMW 的聚乙烯时，输送效率低，塑化效果差。若想提高挤出型坯质量，只好提高加工温度，但熔体温度过高会使型坯出现严重的“延伸”。为此，必须采用开槽式挤出机（图 2.14-152）以提高进料段压力和促进强化塑化能力。用于 HMWHDPE 吹塑的开槽式挤出机的进料段，见图 2.14-153，矩形锥槽衬套示意图见图 2.14-154，矩形锥槽衬套



(a) 非开槽式糕挤出机器

(b) 开槽式挤出机

图 2.14-151 聚烯烃挤出吹塑用螺杆

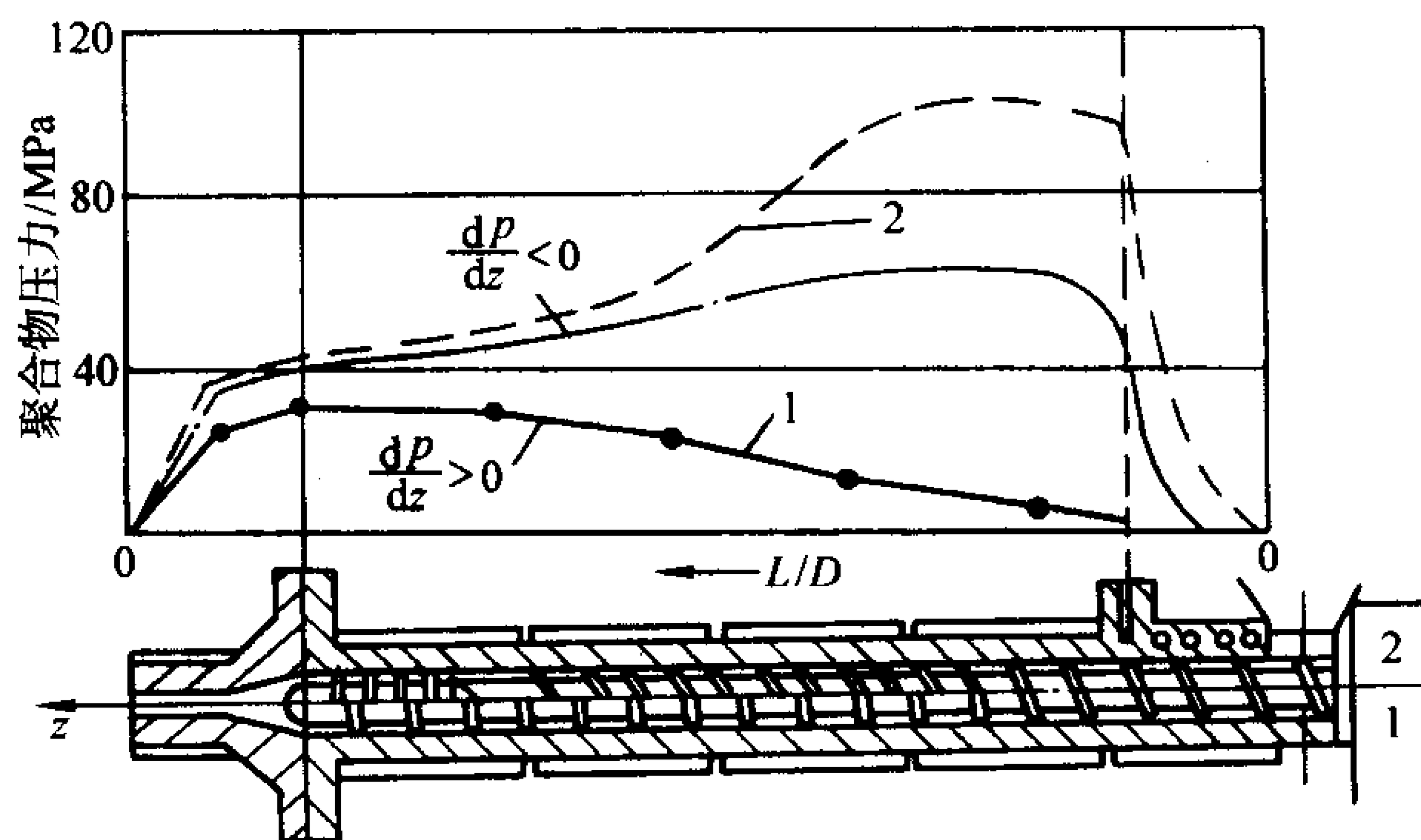


图 2.14-152 HDPE 在挤出机内沿轴向压力

1—非开槽糕式挤出机；2—开槽式挤出机

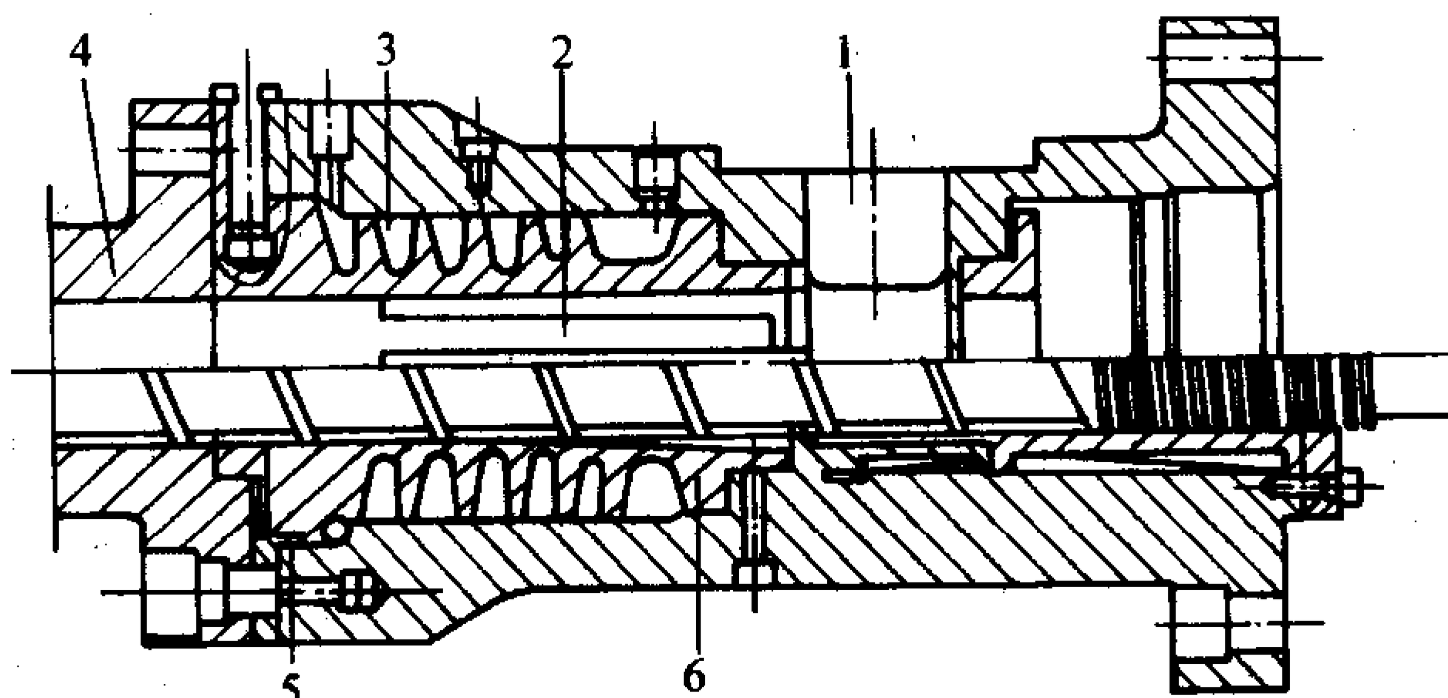


图 2.14-153 开槽式挤出机的进料段

1—入料口；2—机筒冷却段；3—冷却槽；
4—机筒加热段；5—隔热层；6—开槽衬套

参数见表 2.14-48。树脂在开槽进料段中，与衬套凹槽与螺杆槽内间摩擦，产生较大热量，为防止衬套内表面的树脂熔融而降低输送性能，应需对开槽锥槽衬套冷却。近十年来越来越多地推出 HMWPP、其 MFR（230℃/5 kg）小于 2 g/（10 min）的树脂，用于各种工业配件如汽车的通风管件、仪表板、挡板、油储罐、保险杠及高档工业品。

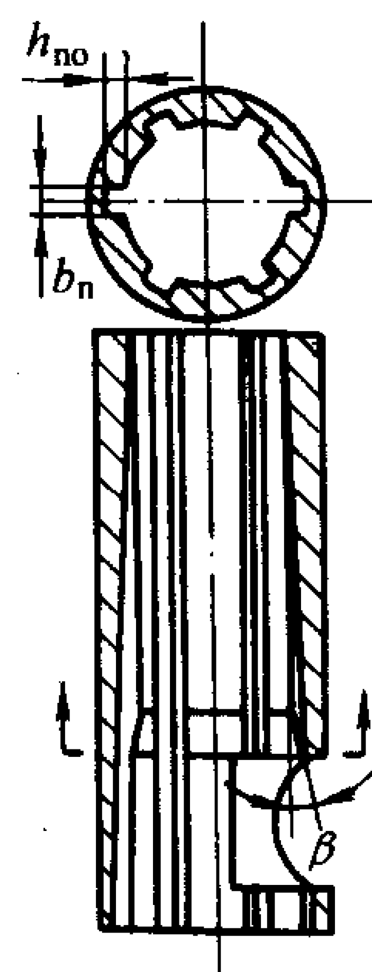


图 2.14-154 矩形锥槽衬套

h_{no}—凹槽起始深度；b_n—凹槽宽度；β—锥角

表 2.14-48 HMWHDPE 吹塑用矩形锥槽衬套参数

衬套直径 /mm	凹槽数量	凹槽起始深度 h_{no}/mm	凹槽宽度 b_n/mm
65	6	4	6
90	9～10	4	10
120	12	4	12
150	14～16	4	12

HDPE 连续挤出吹塑可用侧向入料式机头或中心入料式机头。间隙挤出吹塑则用储料缸式机头，对机头流道要求不很高，但应避免熔体降解使型坯表面出现斑点或料痕的流区，常用程序控制系统或机头流道异型化来调节型坯形状与壁厚分布，机头模口尺寸要考虑型坯的离模膨胀率（为 15%～40%），加工温度当 MFR 大于 0.2 g/min 时为 175～200℃，小于 0.2 g/min 时为 200～220℃，制品收缩率在壁厚小于 2 mm 时为 2.0%～3.5%，大于 2 mm 为 3.5%～5.5%，模具温度为 5～30℃。型坯吹胀压力一般为 0.2～0.3 MPa，对软薄的制品吹胀压力要高些，为 0.3～0.7 MPa。大型容器的吹胀气压达 0.7～1.0 MPa。吹胀时间以制品脱模时不引起制品翘曲或变形为宜。

聚乙烯吹塑过程中由于工艺和模具等原因制品常会出一些弊病，其产生的原因和解决办法汇集表 2.14-49。

表 2.14-49 聚乙烯中空吹塑常见弊病及解决途径

不良现象	产生原因	解决办法
（1）制品表面状态不佳		
1）"橘纹皮"及其熔体波动	1）口模温度偏低，树脂 MI 高，挤出速度过快	1）提高成形温度，降低熔体黏度；降低挤出速度；扩大口模出料间隙；改用较高的 MI 树脂
2）口模印	2）口模流道擦伤或流道中有异物及焦料	2）清洁、修理口模流道，降低温度，可减少口模印的醒目程度
3）熔接线明显	3）合流处树脂未被充分均化；合流处有树脂停留老化，温度过高	3）在口模芯棒和模套间设阴尼段或者加长口模段平直段促进树脂均化；校正流道，清除滞流；调节温度
4）制品表面花纹模糊	4）吹塑空气压力不足	4）适当提高吹胀压力和增大吹气量；检查通气管道是否畅通
5）"鱼眼"	5）树脂塑化、混炼不好，夹入异物，卷入空气	5）采用细滤网；升高成形温度；降低螺杆转速；清除挤出机及模；更换物料
6）制品表面光泽不足	6）树脂温度计不足，模具温度过低	6）提高成形温度，若口模模唇无电热器，应安上电热器；提高模具温度
7）表面呈豆斑状	7）模具温度低于露点，模腔中有水珠	7）适当提高模温；降低相对湿度

续表 2.14-49

不良现象	产生原因	解决办法
(2) 壁厚不均		
1) 横截面上壁厚不均	1) 口模间隙未调节好；口模流道设计不当；口模电加热不均	1) 调整口模间隙；改进流道结构；改善电均匀性
2) 纵向截面壁厚不均	2) 型坯垂延	2) 适当降低成形温度；提高挤出速度；改用熔融指数小的树脂；采用壁厚控制系统 3) 模具棱角处取较大的 R 值
3) 棱角处壁厚偏薄	3) 型坯接触模具晚，吹胀速率控制不当	
(3) 型坯异常		
1) 型坯回卷	1) 挤出速度过快或温度控制不当；口模间隙过小；芯棒高出口模平面	1) 降低挤出速度；提高卷侧（芯棒或模套）温度；增大口模间隙；使芯棒与口模呈平面或略低于模口面；降低成形温度 2) 降低成形温度
2) 型坯离模膨胀过小	2) 树脂温度偏高	3) 增长口模平直段；改进流道；使物料均匀
3) 型坯起皱	3) 口模平直段太短或料流不畅	4) 干燥树脂；增加螺杆背压（加筛板及较细滤网）；适当降低进料段温度，以排除物料中的空气
4) 型坯中有气泡	4) 树脂中有水分；料斗冷却过度空气中有水分凝结；挤出机排气不良	
(4) 其他		
1) 截坯口处强度不足或者破裂	1) 树脂温度过高或树脂温度过低；闭模速度过快；模结构欠佳	1) 选用适当的成形温度；降低闭模速度；增大模具切断口的角度与厚度；在截坯口附近设加强筋 2) 模具表面喷砂处理；在合模处设排气结构
2) 制品合模线处下凹	2) 型坯与模具之间的空气排除不畅	3) 延长冷却时间；降低模具温度 4) 适当提高吹胀压力和增大吹气量；检查管道是否畅通
3) 容器自立性差	3) 容器出模后底部膨胀	
4) 制品翘曲	4) 吹塑压力不足	

(3) 聚丙烯 (PP)

1) 均聚聚丙烯　均聚聚丙烯是聚丙烯树脂中最基本的品种，具有最佳耐热性和最佳刚性的品种，因此它特别适于制造需要在高温下填装的饮料用容器、需要在高温下消毒灭菌的食用菌培养瓶等。均聚聚丙烯的玻璃化转化温度较高，约为5℃，在低于5℃的环境下，其抗冲强度低，易于破损。

均聚聚丙烯的 MI 值愈小，抗冲强度、耐蠕变性能以及应力开裂愈佳，吹塑用聚丙烯的 MI 一般选用 0.3～2。

2) 共聚聚丙烯　含乙烯最高能达 65%。具有优良的化学稳定性，耐热性好，耐抗冲强度高，吸水性及透湿气性好，PP 主要用于挤出吹塑尤其是共挤出吹塑，也用于拉伸与注塑吹塑。

3) 无规共聚聚丙烯　含 1%～6% 乙烯的无规共聚聚丙烯和均聚聚丙烯相比，具有更好的透明性和更高的光泽度，耐低温性亦有改善，其低温脆化温度为 0～15℃，该树脂适用于医药品、化妆品等特别需要透明瓶的领域。

4) 嵌段共聚聚丙烯　含乙烯 5%～10% 的嵌段共聚聚丙烯，其耐冲击性较均聚聚丙烯大幅度提高，使用温度范围广，可以在 -30～100℃使用，但其透明度低于均聚聚丙烯。

5) 无机填料填充的聚丙烯　聚丙烯用无机填料填充后，刚性和耐热性均提高，常采用滑石粉提高聚丙烯的刚性，但加入量不能太多，否则会降低聚丙烯的抗冲击性和成形性能。

在聚丙烯中加入 40% 的滑石粉还能使成形周期缩短 20% 左右，成本亦有较大幅度的下降，但加入滑石粉后型坯易垂伸，成形时吹胀比应控制在 3 以内。

6) 掺混物　聚丙烯和聚乙烯、乙丙橡胶等有较好的相容性。均聚聚丙烯和低密度聚乙烯以及橡胶掺和，可不损失透明性而改善抗冲强度，但掺和量过多时，会使截坯口部位的熔合黏合变坏，需予以注意。

PP 容器主要用于包装食品、药品、化妆品及化学剂等。对热罐装（如达 102℃）或高透明度的制品，更能发挥其优点。PP 中空吹塑工艺控制原则如下。

1) 挤出吹塑　聚丙烯挤出吹塑与聚乙烯基本相似，用开槽式挤出机及相应的螺杆，连续挤出吹塑可用侧向入料或中心入料式机头。离模膨胀率为 HDPE 型胚的 70%。加工温度一般为 18～240℃。对 MFR (230℃/5 kg) 为 5 g/(10 min) 的 PP 可取 190℃。吹塑制品收缩率为 1%～3%。模具温度为 30～60℃。降低制品表面粗糙度，型坯吹胀压力为 0.2～0.4 MPa，吹胀时间以制品脱模时不引起制品翘曲或变形为宜。

2) 拉伸吹塑　PP 拉伸吹塑可提高制品的力学性能。气体与蒸汽的阻隔性（表 2.14-9）、透明度、光泽度与耐低温 (-20～5℃) 性等较好。PP 可通过热坯或冷坯挤出或注塑拉伸吹塑。由于 PP 是一种结晶性树脂，拉伸使其性能得到提高的原因是晶体沿拉伸方向取向。PP 晶体生成需要时间，因此不能像 PVC 那样从加工温度冷却至拉伸温度，即进行拉伸吹塑。因为在拉伸温度（约 150℃）下，结晶要求极长的时间（图 2.14-155），没有生成晶体，即使在最佳取向温度下拉伸也是无意义的。为此型坯形成后，要快速冷却至 80～110℃。也可以在 PP 中添加成核剂，缩短成核时间，减小晶体尺寸，型坯的结晶形态对其拉伸制品性能有很大影响，尺寸较大的球晶在 145～155℃下就会熔融，这样把型坯加热至拉伸温度时，部分晶体以熔融，会使拉伸性能不均匀、制品表面粗糙、透明度较底。而细小的晶体有很好的效果。

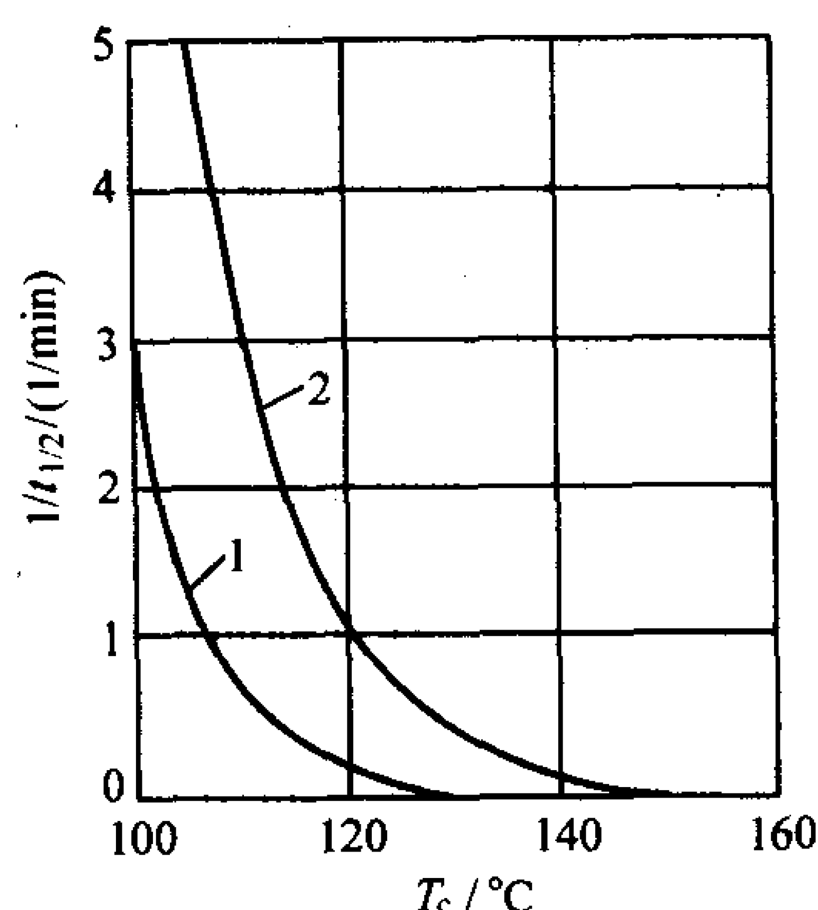


图 2.14-155 结晶温度（T_c）对 PP 半结晶时间倒数（$1/t_{1/2}$）的影响

1—PP 共聚物；2—含成核剂的 PP 共聚物

3）冷坯法拉伸吹塑 型坯要从室温加热至取向温度。型坯的温度及其分布仍是拉伸吹塑的关键。在拉伸温度范围，PP 的弹性模量受温度的影响很大，即使温度的少量变化都会明显影响拉伸性能，因此型坯加热必须满足：尽快地达到拉伸温度及温度的均匀性。拉伸温度为 150℃，拉伸比要比 PETP 大些。

（4）几种典型的聚乙烯吹塑实例

1）软塑折叠包装容器 软塑折叠包装容器一般采用 LDPE 挤出吹塑成形。设备和工艺简单，且容易控制，图 2.14-156 为折叠式软塑包装。折叠式软塑包装要求（见表 2.14-50）：壁厚均匀（转角处最薄不小于 0.2 mm，合缝边宽度≤5 mm）；塑化均匀；抗拉强度≥1.3 MPa；断裂伸长率≥35%；耐环境应力开裂良好；在常温下装满水后自 1.5 m 高自由落地三次无破裂、蹦盖等。LDPE 加入 2%～5% 的 CPE 能改善制品冲击性能和耐应力开裂性，成形工艺条件：熔体温度 180～190℃；模温 30～40℃；采用二级吹塑，一级型坯预吹胀比为 1:4，二级吹胀比为 1:（1.3～1.5）。吹塑模具采用针吹方式，见图 2.14-157。由于折叠式软塑包装制品壁较薄，为保证合缝口黏合强度，在吹塑模具设有 4～5 mm 合缝边，其内夹角约 10°。由于型坯大于模腔尺寸，为保证型坯中的残留空气能在型坯快速吹胀时迅速排除，吹塑模具需有排气通道如图 2.14-157 中的排气嵌件（件 2），保证产品的成形和表面粗糙度。

表 2.14-50 软塑折叠包装容器

项目			技术要求
物理性能	跌落强度		不破漏，允许局部变形拉伸
	耐压缩强度		不破漏
	悬吊试验		不允许螺纹口和容器接合处产生裂缝
	密封试验		不渗漏
卫生性能	蒸发残值	4%醋酸	≤30 mg/L
		65%乙醇	≤30 mg/L
		正己烷	≤60 mg/L
	高锰酸钾消耗		≤10 mg/L
	重金属（4%醋酸）		≤1 mg/L
	脱色试验	乙醇	阴性
		冷餐油或无色油脂	阴性
		浸泡液	阴性

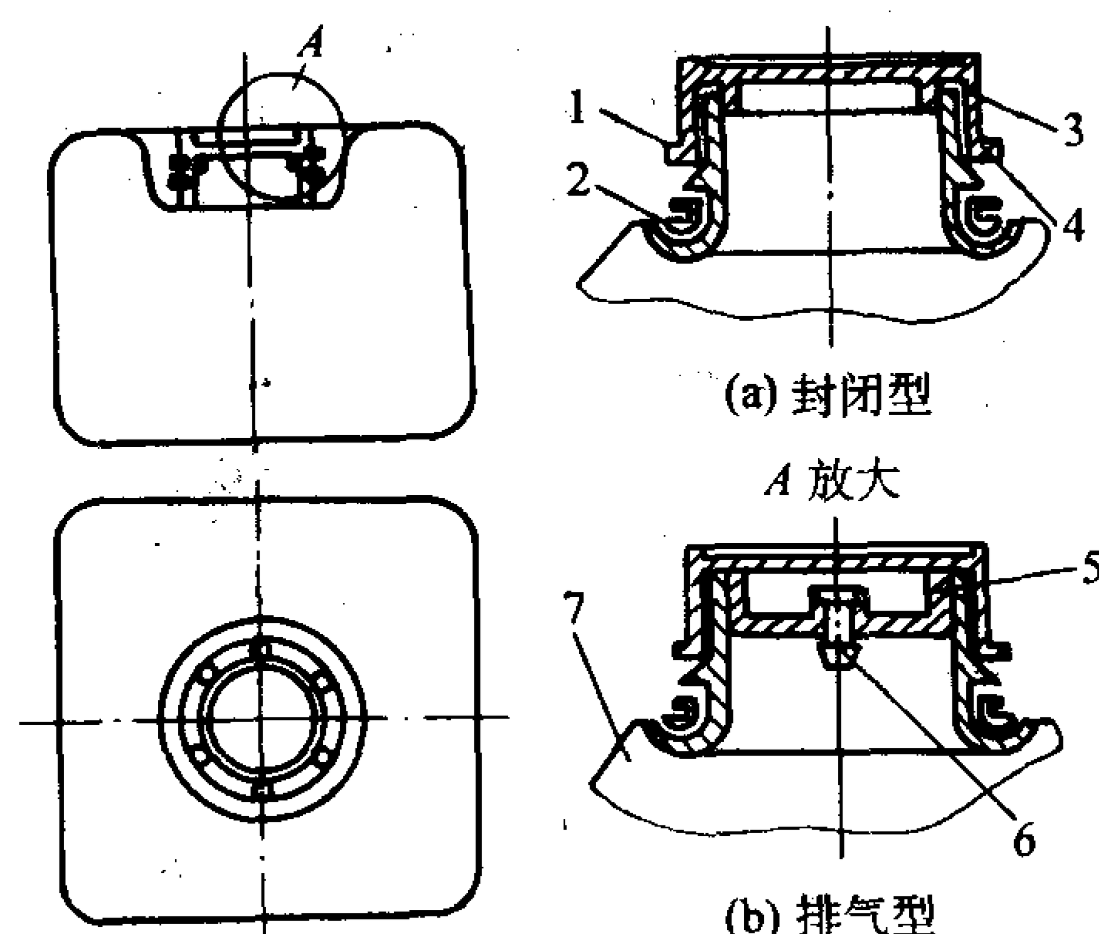


图 2.14-156 软包装桶结构图

1—口座；2—卡圈；3—橡皮圈；4—外盖；5—内盖；6—排气塞；7—桶体

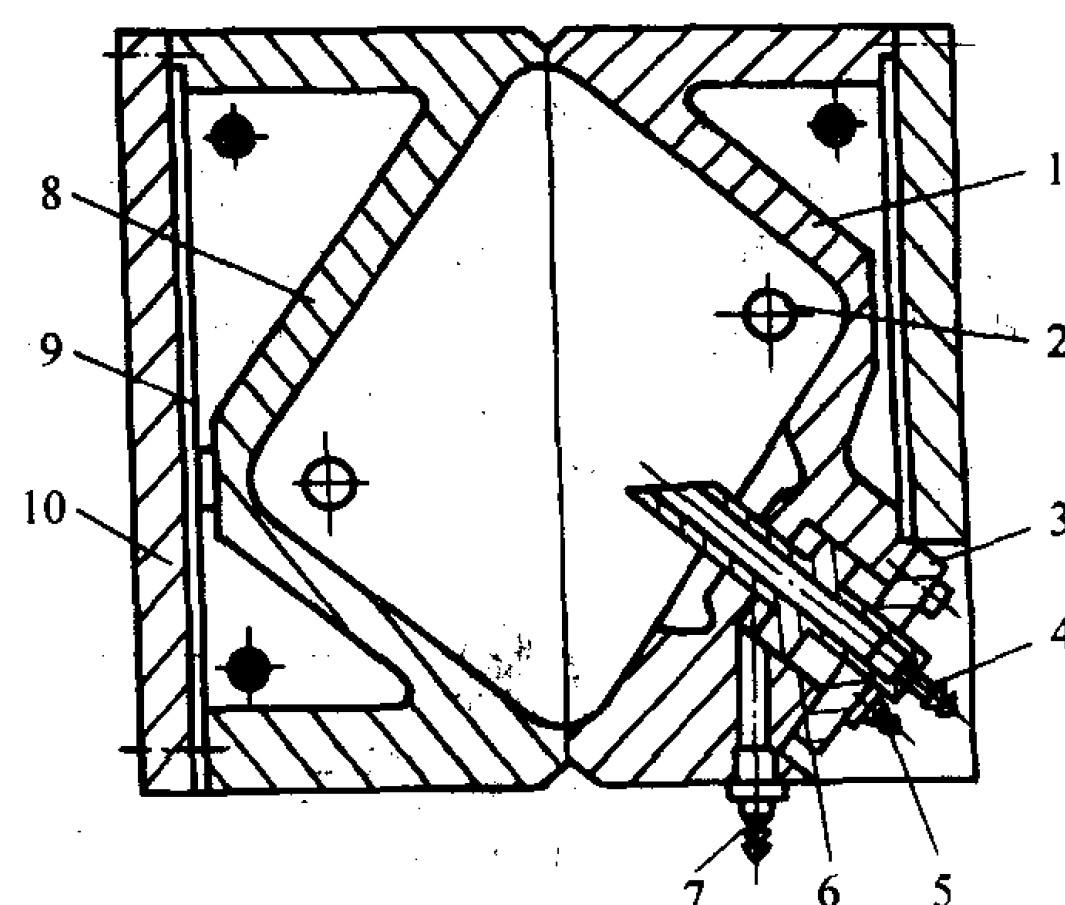


图 2.14-157 软包装模具结构图

1—右模框；2—排气孔；3—气缸盖；4，5，7—气嘴；6—进气芯；8—左模板；9—密封圈；10—底板

2）200 L 双 L 环塑料桶 200 L 双 L 环塑料桶是以 HMWHDPE（高分子量高密度聚乙烯）为原料，采用挤出吹塑工艺生产。它具有优异的机械强度、优良的抗冲击性能及良好的耐环境应力开裂性能，特别适用于液体类危险化工产品的包装及运输。国际上现已普遍采用 200 L 双 L 环塑料桶用于危险品包装。产品性能必须达到 SN0449.2—95《国际海运口危险货物包装检验规程》的类Ⅰ或Ⅱ类标准要求，见表 2.14-51。

表 2.14-51 国际海运口危险货物包装检验规程中对双 L 环型桶的要求

检验内容 / 检验项目	试验条件	包装类别 Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
常温冲击跌落试验①/℃	跌落高度/m	1.8 (>1.5 d)	1.2 (>1.2 d)	0.8 (>0.67 d)
低温冲击跌落试验①（−18℃）	跌落高度/m	1.8 (>1.5 d)	1.2 (>1.2d)	0.8 (>0.67d)
气密试验	试验压/MPa	>30 kPa	>20 kPa	>20 kPa
液压试验	试验压/MPa	>250 kPa	>100 kPa	>100 kPa
常温堆码试验	堆码质量②/kg	不破裂，不倒塌，无渗漏		
高堆码试验/（40℃，28 天）	堆码质量②/kg	不破裂，不倒塌，无渗漏		

① 当内装容的相对密度小于 1.2 时为未加括号值，相对密度大于 1.2 时为括号内值。

② 堆码质量按下式计算：

$$M = (X/n^{-1})\ m$$

式中，M 为包装件上应施加的总质量，kg；X 为最低堆码高度，3 m；n 为单个包装高度，m；m 为单个包装毛重，kg。

① 双 L 环塑料桶的结构特征 双 L 环塑料桶的结构见

图2.14-158；及桶底边缘处分别形成一个“L”形的起吊支撑环和双口内螺纹。这种特殊的结构，给生产200 L双L环塑料桶的设备、模具结构和塑料成形工艺带来了相当的难度。

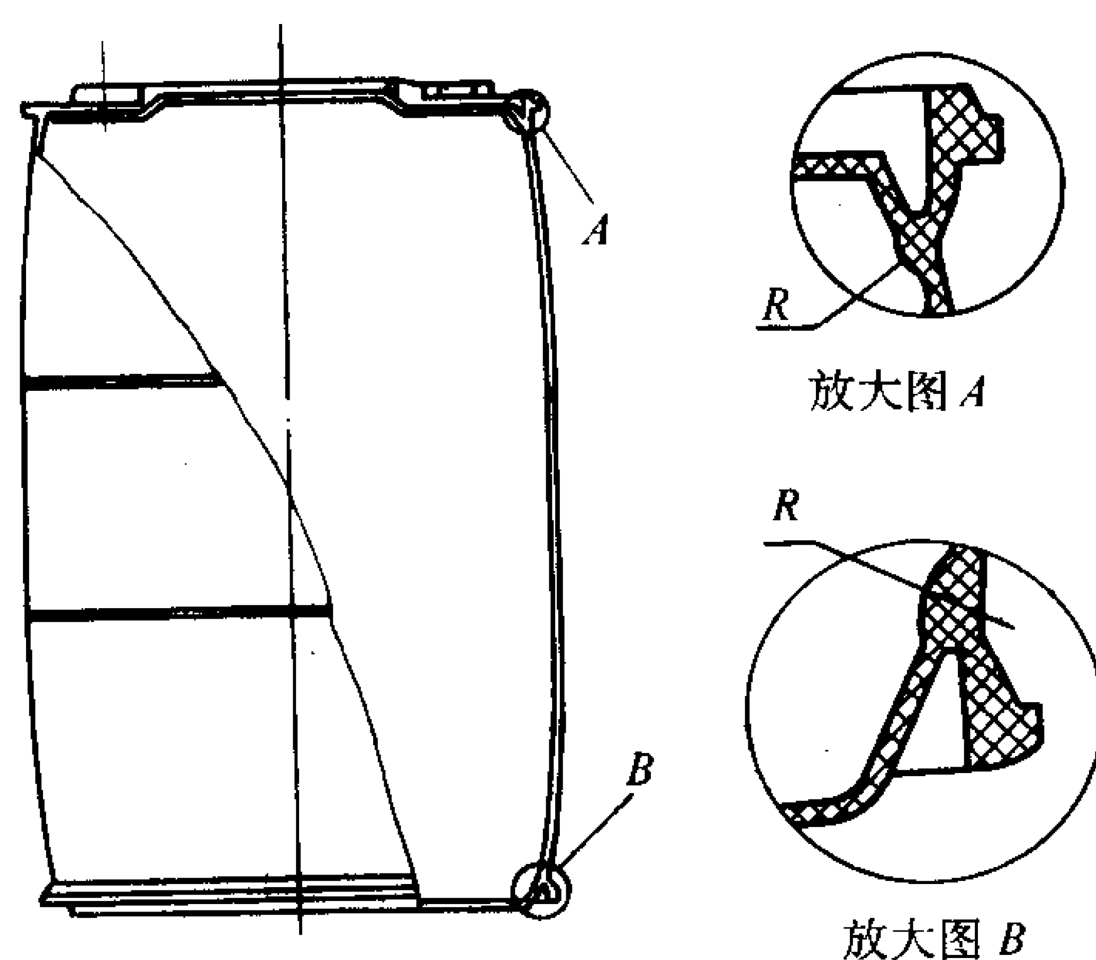


图2.14-158 200 L双L环塑料桶

放大图A—上L环；放大图B—下L环

② 机械设备 用于双L环塑料桶的生产塑机应有特殊要求：挤出型坯应具有较好的黏弹性、良好的型坯强度和合适的壁厚。如国内张家港华丰的FT750-120；广东汕头金明BM230；浙江同大TDB-250L。

a）挤出系统 挤出机螺杆及机头流道结构要求很高，有高效塑化单元及混炼单元，能适应HMWHDPE（高分子量高密度聚乙烯）的加工，要求塑化均匀、挤出能力强。

b）储料式机头 机头采用新型的储料式双包机头，即采用双层流道。流道设计符合“先进先出”原理，内外层完全包融，能使型坯消除熔接痕，减少内应力，使型坯具有较高的强度。

c）壁厚型坯控制器 为防止熔融的“下坠”，保证生产过程中双L环的成形可靠性，必须采用型坯壁厚控制器进行调整，一般都采用64点或100点轴向型坯壁厚控制系统。

d）内螺纹旋转机构 双L环型通常为带内螺丝的闭口容器，设备应配置自动内螺纹旋转机构，以双口的成形要求。

③ 模具结构 成形双L环型桶的难点是，桶顶边缘处的L环（见图2.14-158放大图A）及桶底边缘处的L环（见图2.14-158放大图B）。为了保证两处L环的成形，模具结构需采用图2.14-159所示，模具由上段、中段、下段、上托模、下托模、托模移动油缸（共8只）及齿轮齿条同步机构（共4套）等组成。增设上托模、下托模和8只移模油缸，是为了成形上、下两处L环；增设4套同步机构是为了保证模具上托模和下托模上升、下降同步及平稳。

④ 200 L双L环塑料桶的成形工艺 200 L双L环塑料桶成形的基本工艺流程见图2.14-160。

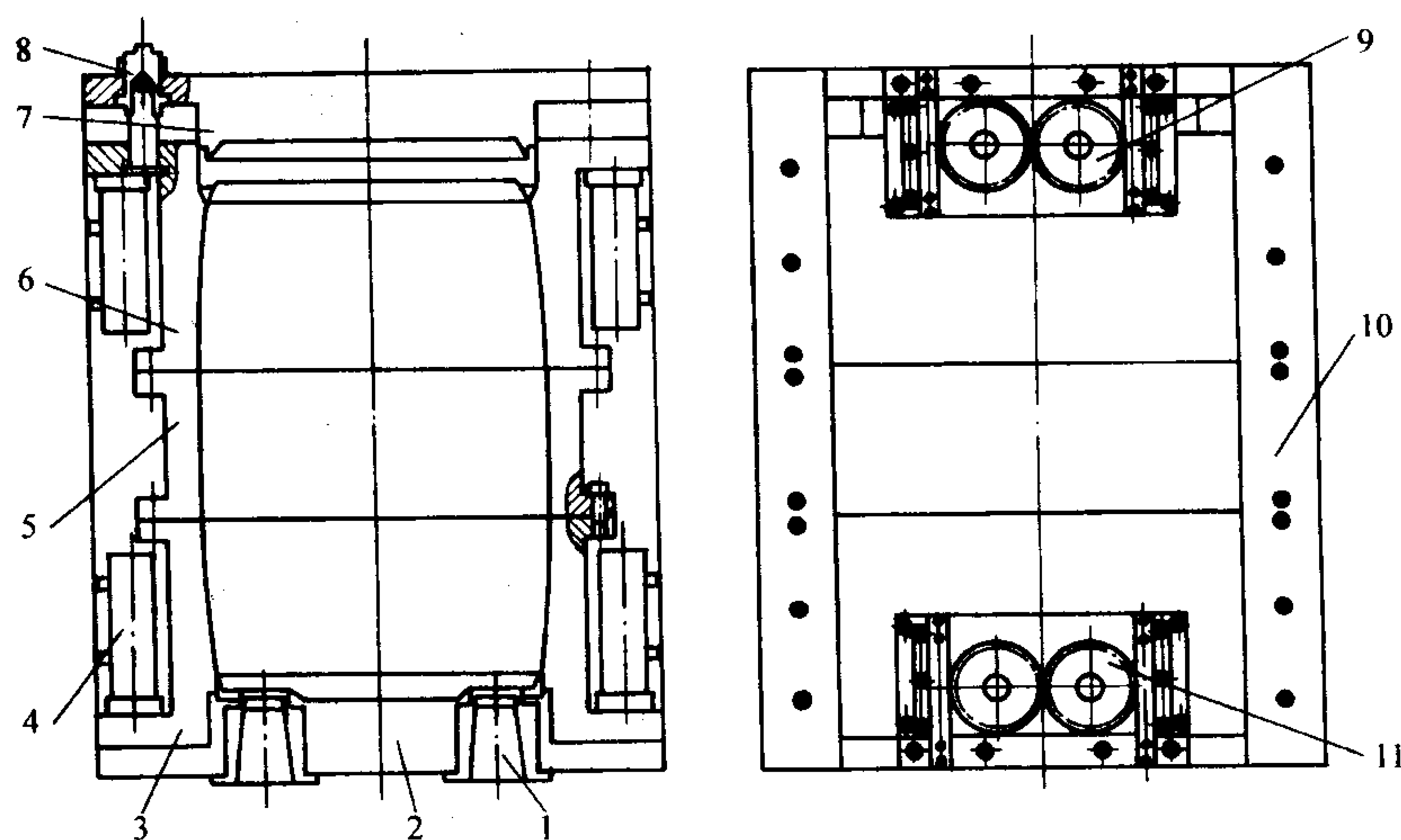


图2.14-159 双L环型桶的模具结构

1—桶口嵌件；2—模具底板；3—模具下段；4—托模移动油缸；5—模具中段；6—模具上段；7—模具顶板；8—行程调节件；9—上托模同步机构；10—背板；11—下托模同步机构

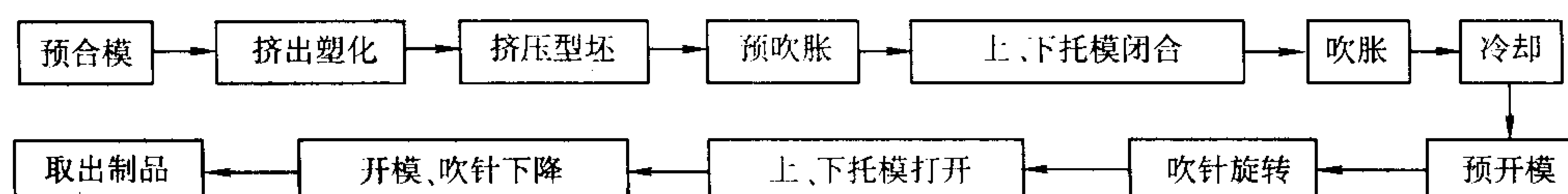


图2.14-160 200 L双L环塑料桶成形的基本工艺流程图

原材料规格、塑化温度、吹胀压力及速率、合模、吹胀、冷却时间等是成形和影响200 L双L环塑料桶质量的主要工艺参数。

a）原材料要求 用于200 L双L环塑料桶的聚乙烯一般选用重均分子量为（3～4）×10^5，熔融指数1.4～2.8/（10 min）（21.6 kg）的HMWHDPE（高分子量高密度聚乙烯），如：国内齐鲁石化生产的DMDY1158E及新加坡产的571等牌号的树脂均符合200 L双L环塑料桶的要求。生产中联部可按一比加入自身的回料（约20%～30%），但要求回料颗粒均匀，配比稳定。

b）加工温度 加工温度对制品质量会产生明显的影响。温度过高，熔体黏度降低，型坯容易“下坠”，从而使型坯轴向壁厚控制系统失去意义，还会使型坯发黄，严重影响制品的内在及外观质量。温度过低时，会增大挤出机的负载，熔体黏度大，塑化效果差，此时大分子还没有及时得到必要的松弛，制品残余应力大，易变形。合理设定加工温度的原则是：螺杆扭矩不能太大；树脂的塑化良好；料坯具有一定黏弹性及强度，无明显的“下坠“。表2.14-52采用DM-DY1158生产加工的温度条件。

表 2.14-52　DMDY1158 的温度条件

挤出机转速 /r·min⁻¹	新回料比	挤出温度/℃				机头、法兰温度/℃				机头温度/℃			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
30~75	3:1	135~140	140~155	165~170	175~185	185~190	190~195	195~200	195~200	195~200	195~200	195~200	200~205

c）速度　速度主要包括：挤出机转速、模具的合模速度、模具开模速度、模具上下托的闭速度、型坯挤压速度等。合模速度越慢，合模缝的厚度就越大，强度就越好。模具的上下托模闭合越慢，对 L 环的强度有利。开模时，模具的上下托模必须与开模速度相匹配，使桶的螺纹与 L 环从模具中顺利脱出，而不使桶口部位出现拉伤或引起 L 环变形。

d）吹胀压力与吹气速率　它包括低压预吹、高压吹胀、桶内的气循环、排气等，其中低压预吹及高压吹胀的压力和吹速率需按工艺要求随意调整。在正常生产中低压预吹压力一般控制在 0.25~0.33 MPa，高压吹胀压力为 0.45~0.5 MPa，若吹胀压力较低、压缩空气波动大、吹气速率不稳定时，L 环处的壁厚不稳定，成形的 L 环变动同样受很大影响。

e）成形时间　L 环型桶的质量多数受成形时间的影响，它包括：型坯挤出至低压预吹的时间、低压预吹胀时间、高压吹胀时间、高压吹胀至上下托模闭合时间、制品内气循环及排气时间等。低压预吹是对型坯进行预吹，高压吹胀是在合模后将型坯进一步吹胀，低压预吹与高压吹胀对 L 环的质量同样重要。高压吹胀至上下托模的闭合时间越长，L 环处的壁厚越厚，制品的抗冲强度性能好。但是，L 环处的外观皱就越明显，外观质量差。因此，调整时间参数必须考虑到各参数间矛盾的对立性，综合调整出较合理的各参数条件。

⑤ 双 L 环桶的工艺控制难点及处理方法　双 L 环桶生产工艺控制除按通常中空吹塑制品的要求外，由于 L 环处成形的特殊性，该 L 处的壁厚及强度要求必须对工艺参数进行综合调整和严格控制。若控制不当会出现：L 环处皱纹、L 环处的内 R 环稳定性差、L 环处出现气泡、桶底及桶口的合模缝偏薄等缺陷。由于吹塑成形为连续化生产，某些缺陷又一时难以发现，这就增加了工艺控制的难点。

（a）L 环外表面皱纹　在生产时应首先满足上下托模闭合挤压出 R 环。模具的 L 环处上下托模行程较长，如果吹气过于充分，熔料不可避免地要与 L 环处的模具接触，再挤压成 L 环及内 R 环，熔料与模具接触后，先接触的部位表面温度降低得快，熔料固化，挤压出 L 环的表面会出现皱纹。桶顶及桶底 L 环处的皱纹部位如图 2.14-161 所示。

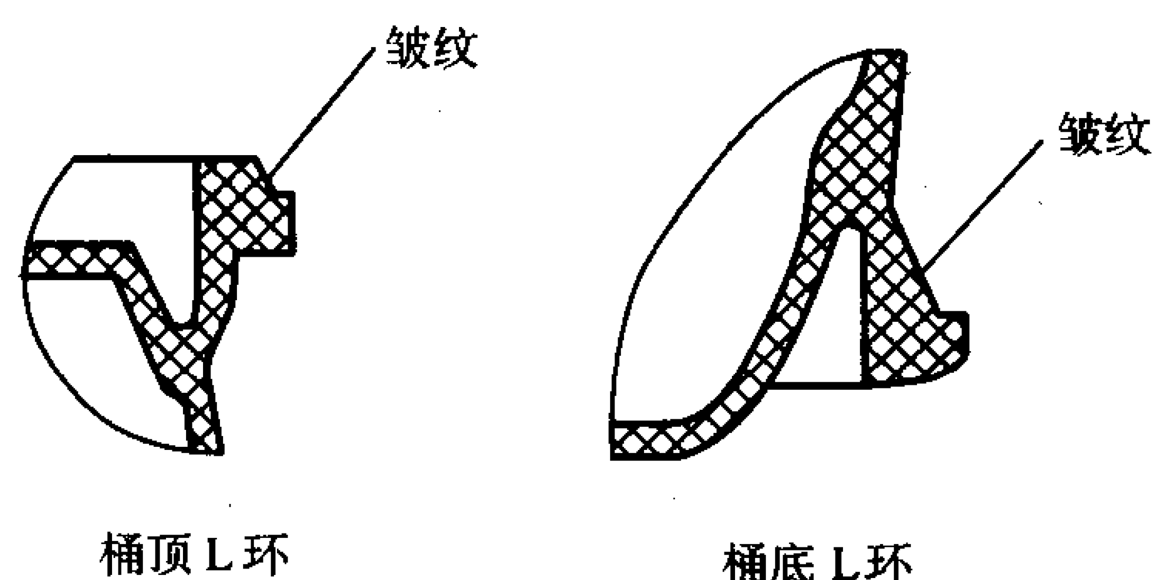


图 2.14-161　桶底及桶顶 L 环处的皱纹部位

要克服 L 环表面皱纹的缺陷，除了调整型坯控制器的曲线外，在工艺条件上还应从以下几个方面进行调整：

a）调整预吹气压和预吹速率，尽量采用大气量、低吹气速率进行预吹；

b）减少高压吹胀至上托模闭合时间，消除桶底皱纹；减少高压吹胀至下托模闭合时间，消除桶口 L 环处的皱纹。

c）适当调整模具的上下托模闭速度；

d）可在 L 环的外圆周上增加几根 $R0.5$ mm 间距 1~2 mm 的凸筋，既可以防止在环的圆周上产生皱纹，又起到装饰美化作用。

（b）内 R 环的调整　内 R 环是整个成形工艺的关键，内 R 环的作用是增强制品的强度、提高制品的抗冲击性能。它是双 L 环塑料桶在成形过程中，由模具上下托模将存入模腔内的尚未固化的熔料挤压成的 R 弧形加强筋，如图 2.14-158 所示的放大图 A 和放大图 B 所示。生产中必须做到：

a）R 环饱满，与桶壁接合过渡光滑，无明显锐角，以减小应力集中；

b）内 R 环位置（见图 2.14-158）要稳定，不能或少出现内 R 的波动（位置变化）。为了保证内 R 环成形的可靠性，需严格控制上、下托模的上下闭合模时间，调整吹胀压力，选择吹胀时间，控制吹胀速率等参数；

c）调整型坯壁厚控制曲线 R 处的厚度。

（c）L 环处的气泡　L 环处的气泡是制品生产中常遇到的问题。正常生产时，由于气泡产生而造成废品约占废品率的 50%左右。气泡的产生原因是：L 环在成形过程中，上、下托模闭合，熔融料尚未固化时，其空隙体逐步减小，把空气封闭在 L 环中而产生的。此气泡为不定向的游动形，在 L 环内不破裂。但会引起制品在该处的强度降低，造成废品。气泡形成过程如图 2.14-162 所示。

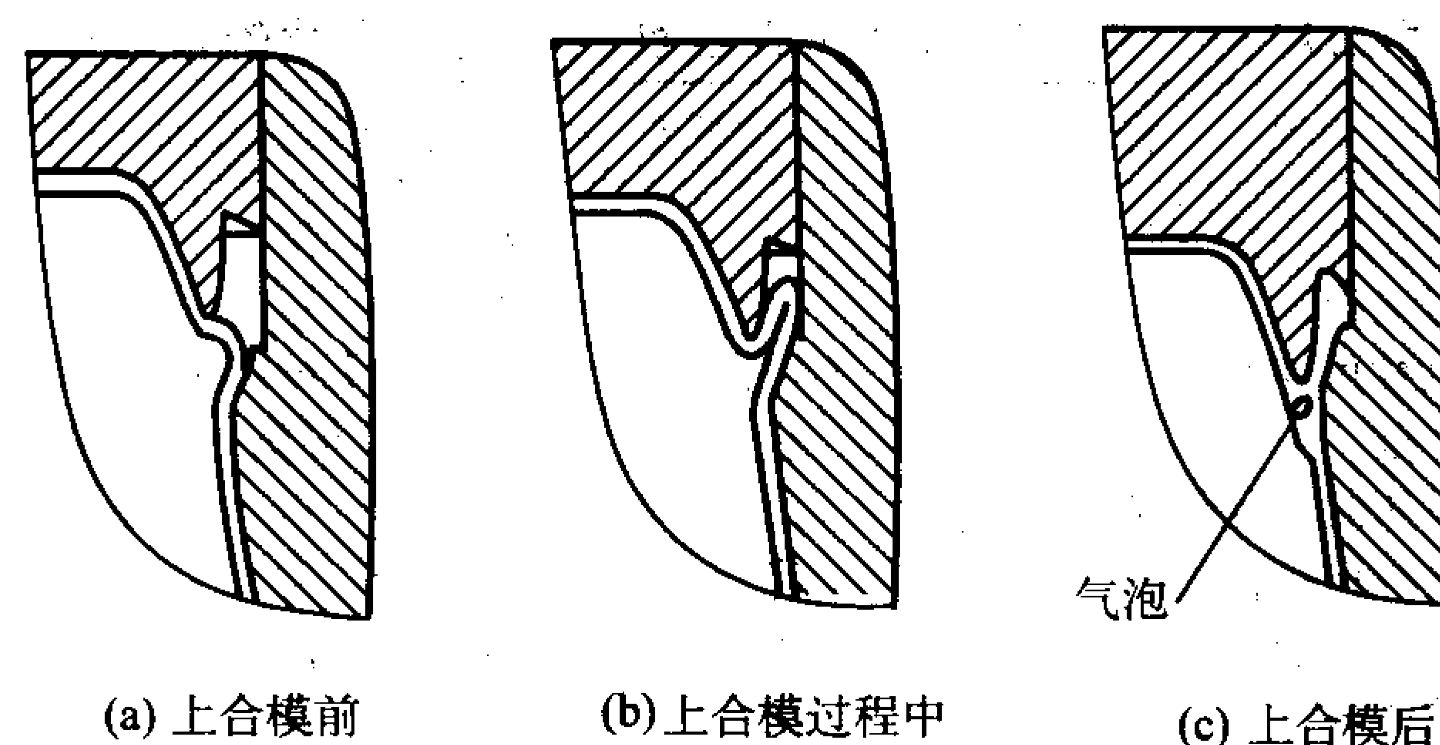


图 2.14-162　桶底 L 环处气泡形成过程

为了消除 L 环处的气泡，可采取以下措施：调整上、下托模的上下闭合时间；调整吹胀压力、吹胀时间、吹胀速率；检查压缩空气中是否有水，清洁压缩空气。

（d）桶底、桶顶模缝处的壁厚　双 L 环桶的桶底与桶口模缝处的壁厚应要求均匀，最薄处的壁厚不得小于 4 mm，以保证制品强度。影响合缝处壁厚的因素主要有以下几个。

a）模具模缝处的结构　根据经验，要求模具上必须开设宽度为 m、间隙为 n 的挡料墙（见图 2.14-163），挡料墙的作用是在合模时向熔体合缝处再挤一部分熔料，使制品合缝处的壁厚更大、强度更好。

b）模具合模速度影响极大。速度越快，制品合缝处的壁厚越薄、强度越差；速度越慢，制品合缝处的壁厚越厚、强度越好。

c）调整型坯壁厚控制曲线中模缝处的相应控制点。

d）调节各相关挤出的工艺条件，确保型坯有一定强度，防止型坯“下坠”。

3）中空吹塑托盘

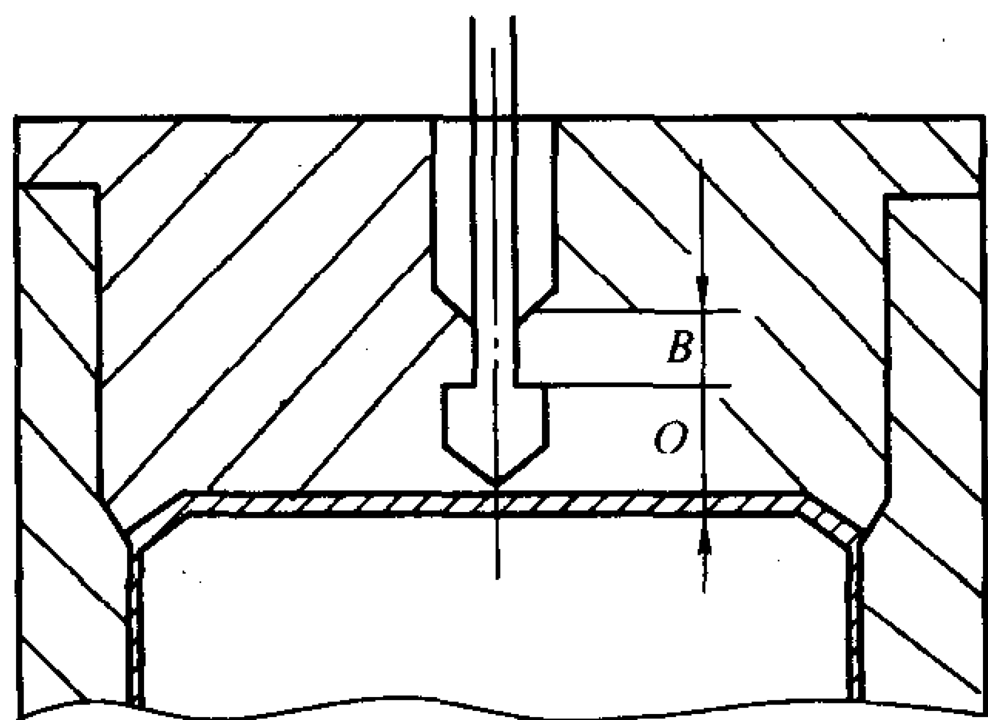


图 2.14-163　模具底部结构

托盘按使用的材质不同可分为木质盘、钢托盘、纸托盘和塑料托盘。塑料托盘根据用途及形式的不同，可采用中空吹塑成形、注塑成形、注塑压缩传递成形、气体辅助成形、压铸成形等方法。由于中空吹塑成形托盘制品的产品性能具有其他成形方法无可比拟的优越性，所以它已成为物流界的新产品，越来越受到各方面的瞩目。其规格用途，见表 2.14-53。

表 2.14-53　几种中空塑料托盘的主要使用范围

规格/mm × mm × mm	主要用途
500 × 1200 × 150	石油化学企业仓储及周转
1 400 × 1 200 × 150	
1 300 × 1 100 × 150	
1 250 × 830 × 150	多用于铁路物资周转
1 100 × 1 100 × 150	主要用于立体仓储的货架
1 000 × 1 200 × 150	

① 中空吹塑托盘原材料的选择　用于中空吹塑托盘材料一般以高分子量、高密度聚乙烯（HMWHDPE）为主要原料。通常要求为线形共聚物或均聚物，其重均分子量为（20 ~ 50）万，密度为 0.94 ~ 0.954 g/cm^3，高载荷下熔体流动速率为（MFR）1 ~ 15 g/（10 min）。生产中可加入 20% ~ 30% 的自身加回收料，并可根据产品不同用途加入 1% ~ 2% 的功能性母粒，以提高制品的性能、降低成本。

② 中空塑料托盘的技术要求及其与其他托盘性能的比较　见表 2.14-54 与表 2.14-55。

表 2.14-54　中空塑料托盘的技术要求

项目		GB/T 15234	1 400 × 1 200 × 150	1 200 × 1 000 × 150
弯曲强度试验	挠度/mm ≤	70	27	37
	残余曲率/% ≤	1.5	0.6	1.2
	外观	不影响使用的裂纹和变形	不影响使用的裂纹和变形	不影响使用的裂纹和变形
下辅板强度试验	挠曲率/% ≤	5	4	1.1
	外观	不影响使用的裂纹和变形	不影响使用的裂纹和变形	不影响使用的裂纹和变形
角跌落试验	对角线变化/% ≤	1	0	0
	外观	不影响使用的裂纹和变形	不影响使用的裂纹和变形	不影响使用的裂纹和变形

表 2.14-55　中空吹塑托盘综合性能与其他托盘的性能比较

项　目	中空吹塑托盘	木质托盘	钢质托盘	纸质托盘
耐化学腐蚀	优	差	劣	差
耐潮湿	优	劣	差	劣
虫蛀可能性	不可能	可能	不可能	可能
件重	优	较重	很重	轻
对所载物保护性对包装机保护性	优	良	劣	良
	优	劣	劣	劣
平均寿命	优	劣	良	劣
整体性	优	劣	良	劣
使用性能	优	劣	中	中
托盘价格	中	优	中	优
性能价格比	优	劣	差	良
综合评价	优	劣	差	良

③ 中空吹塑托盘工艺与设备　中空吹塑托盘的生产工艺类似于箱包生产。表 2.14-56 列出它的工艺条件。

表 2.14-56　中空吹塑托盘的工艺条件①

项　目	一段	二段	三段	四段
挤出机温度/℃	190 ~ 210	195 ~ 220	195 ~ 220	195 ~ 220
机头温度/℃	190 ~ 210（1 段），195 ~ 220（2 ~ 9 段）			
冷却水温度/℃	13 ~ 16			
冷却时间/s	140 ~ 160			
吹胀气压/MPa	0.4 ~ 0.5			
排气时间/s	60 ~ 80			
卸压时间/s	65 ~ 90			
生产周期/s	300 ~ 360			

① 性能由中国包装科研测试中心实验室测试。

④ 中空吹塑托盘的优缺点与其他托盘的比较　中空吹塑托盘的优点如下。

a）投入资金少　采用大型挤吹成形机生产中空吹塑托盘，能一机多用，降低投资成本，且模具成本低。

b）外形美观。

c）性能优良　制品经挤出吹胀，成形过程快速，物料在高融状态快速吹胀冷却定型，可消除内应力，使制品内在质量和性能稳定，符合国家标准要求。

d）安全性好　原材料中加入阻燃剂能阻燃、不导电、防滑、无毛边、无其他辅助连接，可确保货物和作业者的安全。

e）寿命长　制品通过添加防老剂可提高户外使用寿命，一般条件下可用 5 年以上；在恶劣环境下也能使用 2 年以上。使用寿命是木质托盘的 5 ~ 7 倍、钢托盘的 2 ~ 3 倍。

f）环保性能好　制品无毒无味，耐酸碱盐的腐蚀，易于清洗消毒，不腐烂，同时废托盘可以回收利用，符合环保要求。

g）运输成本低。

h）维护费用低。

i）适应性强　中空吹塑托盘双向均可操作，又有双面、单面两种形式，能提高工作效率和空间利用率。

j）承载能力强　由于托盘结构设计合理和受力均匀，中空吹塑托盘承载能力强，能承受静载荷 3 ~ 4 t；动载荷 2 ~ 3 t；架空载荷为 1 t。

4）聚碳酸酯中空吹塑

聚碳酸酯（PC）是一种非结晶树脂，可通过挤出或注塑吹塑来成形包装制品。它具有刚性好（23℃的刚性比 PP 高 41%）、耐热性好（100℃时的刚性比室温低 27%，是 PP 的 7.3 倍）、透明度好、光泽度好、阻渗性差、冲击韧度高、

卫生性能好、耐高温等特点，热变形温度高达138℃，不仅可高温灌装，而且可经高温消毒多次反复使用。但耐破裂性差，耐化学性低。PC瓶的成本较高于PE、PP以及PETP，但仍得到实际应用。主要用于独特性能的硬质容器如饮用水、牛奶等。不宜包装氧化敏感和碳酸饮料及化学剂等。有时PC挤出吹塑制品也用于工业配件如汽车仪表板、保险杠等。

① 树脂干燥　加工前对PC应做严格的除湿干燥，使其含湿量低于0.01%。干燥采用热风除湿系统，温度120～130℃，空气露点-18℃，时间4 h。

② 挤出吹塑　加工PC挤出机螺杆应采用三段式，其进料段、过渡段及计量段的长度比为3:5:3；压缩比为（2～3）:1。小型PC制品可采用连续挤出型坯。较大的PC制品，因熔体强度较低，当型坯较长或制品质量较大时，则应采用储料缸式间歇快速挤出。

机头不宜采用渗氮钢，以免型坯表面出现黑斑，流道必须光滑，呈流线型，避免积料或降解，或阻塞机头。芯棒应设置阻流环，尤其是侧向入料式机头，阻流环间隙应大于3mm，芯棒发散角度取20°～40°，型坯的离模膨胀率在15%内，PC熔体温度216～260℃；吹胀压力为0.4～1.0 MPa；吹胀比为2.0～0.8%

③ 注塑吹塑　PC注塑可采用普通三段式螺杆，长径比为（20～24）:1；进料段、过渡段及计量段之比取3:1:1。PC的流动性受温度影响很大，料筒需有精确的温控装置，温度沿料筒顺序递增，喷嘴阻力要小，使注塑压力再无损地传递到模腔，为了避免熔接痕，喷嘴孔越短越好。可不配截流阀或逆流阀。模温、保压压力对应力开裂影响较大。

④ 多层吹塑　为克服PC对氧气阻隔性能差的缺陷或降低制品成本，通常把PC与阻渗性树脂及PP等复合，阻渗性树脂主要有EVOH、PVDC、PAN及PETP等，常见的复合结构有PC/EVOH/PC（或PP）；PP（或PC）/胶黏剂/EVOH（或PETP、PVDC、PAN）/胶黏剂/PC；PC/回收料/非结晶PA/PC等，这些多层复合制品具有良好的透明度、刚度、耐热性、阻气体和阻湿气透性。

编写：张兴铨（四川广汉锐星塑胶有限公司）

第15章　模压成形

1　模压成形工艺过程

根据物料种类、制件结构不同，模压工艺过程有所不同，但一般都包括以下几个过程，见图2.15-1。即：模压成形前的准备（包括模塑料的称量和预压；模塑料或压锭的预热）；向模腔或加料室内加料；低压闭模；排气；高压闭模并保压固化；开模并顶出制品；清理模具并安装嵌件。

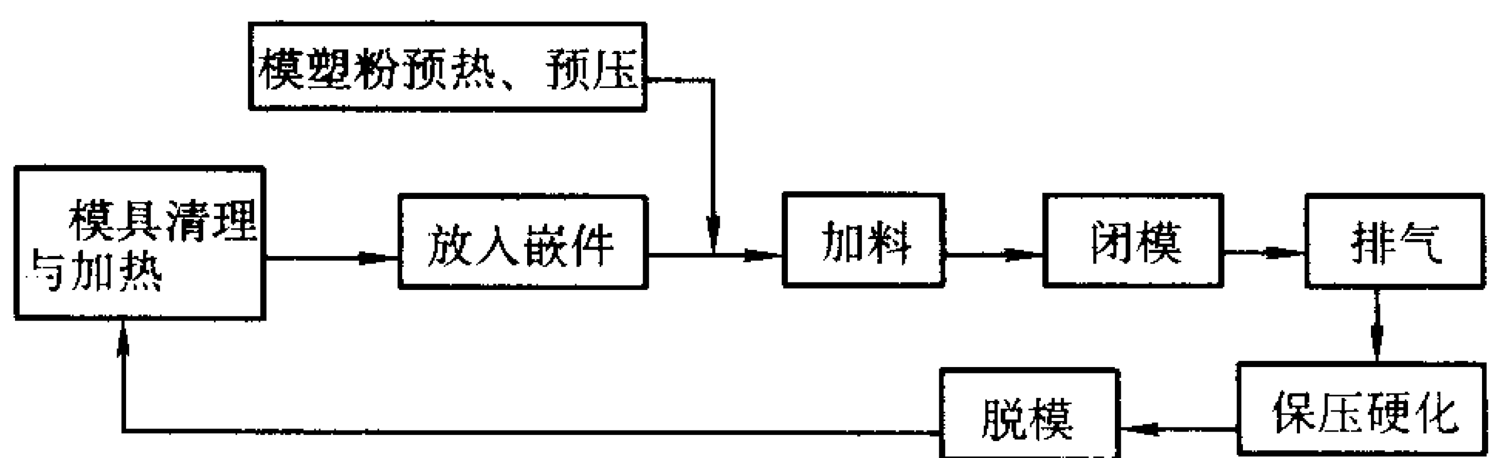


图2.15-1　模压生产工艺流程图

1.1　模压成形前的准备

（1）模塑树脂（模塑粉）预压的作用

在模压成形前，常常对模塑粉进行预压。预压是将松散的模塑粉预先用冷压法压成质量一定的、形状规整的密实体的过程，该密实体称为锭料或坯料。锭料的形状很多，常用锭料的形状及其特点和应用情况见表2.15-1。

表2.15-1　预压锭料的形状及其特点

预压锭料的形状	特点	应用情况
圆片	压模简单，易于操作，不易破损，可用各种方法预热	应用广泛
圆角或腰鼓形长条	适于质量较重的锭料，可获得较为紧密的堆积，便于高频电流预热。但易破损	应用较少
扁球	模压时装料容易，不易破损。但不易规则排列，以致表观密度不够，不宜用高频电流预热	应用较少
与制品形状相仿	便于采用流动性较低的模塑粉，制品的溢料痕迹不明显，模压时可使型腔受压均匀，缺点是制品表面易染上机械杂质，有时不能符合高频电流的预热要求	常用于较大的制品
空心体和双合体（由两瓣组成的空心体）	模压时可保证型腔受压均匀，不致使嵌件移位或歪斜，不易使嵌件周围的塑料出现熔接不紧的痕迹，但缺点也是制品表面易染上机械杂质，有时不能符合高频电流的预热要求	适用于带有精细嵌件的制品

与松散的模塑粉相比，预压过程能使模塑质量提高，且便于操作，预压的作用可归结为以下几点。

1）模压时加料简单、准确、快速，能避免加料过多造成的损失或不足造成的废品。

2）减少锭料中的空气含量，使传热更容易、更快捷，因而缩短了预热和固化时间，并能避免制品内部出现气泡而影响制品质量。

3）减少物料体积，降低了模压时塑料的压缩率，从而可使模具加料室体积减小，简化了模具的结构。

4）提高预热温度，缩短了固化时间。因为模塑粉在高温下加热会表面烧焦，如一般酚醛模塑粉只能在100～120℃下预热，而经预压的锭料可在170～190℃下预热。

5）便于成形带有精细嵌件或形状复杂及尺寸较大的制品。

6）避免模塑粉的飞扬，改善了劳动条件。

（2）模塑树脂预热的作用

为了保证制品质量和便于模压成形进行，在模压前对模塑粉进行加热是十分必要的。其作用如下：

1）可除去模塑粉中的水分和其他挥发物，起到干燥物料的作用；

2）能为进一步模压成形提供热料，从而缩短成形周期；

3）能够增加制品均一性，提高制品物理力学性能，见表2.15-2；

4）提高流动性，在预热温度确定后，预热时间对模塑粉流动性的影响见表2.15-2；

5）可以在较低压力下进行模压成形，如未经预热的酚醛模塑粉在30 MPa左右压力下模压，预热后，模压压力可降至15～20 MPa，因而可在较小吨位的压机上模压较大的制品，或在固定吨位的压机上增加模槽数目。

表2.15-2　预热对某种酚醛塑料物理力学性能的影响

模压温度/℃	预热情况	冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	弯曲强度/MPa	马丁耐热/℃	布氏硬度	吸水性(24 h)/%
175	未预热	100	100	100	100	100
175	175℃下预热	111	109.4	110	125	74

预热温度和时间因塑料种类不同而不同，通常以获得最大流动性为准，通过预热时间与流动性关系确定预热温度范围。

常用的预热方法有以下几种：热板预热、烘箱预热、红外线预热、高频预热等，各种方法有各自的特点。近年来，采用红外线以及远红外线预热和高频预热的方法最为普遍，加热时间短，加热效率高。表2.15-3为几种常见热固性塑料的高频预热温度。

表2.15-3　常见热固性塑料的高频预热温度

项目	酚醛树脂(PF)	脲醛树脂(UF)	三聚氰胺-甲醛树脂（MF）	不饱和聚酯(PDAP)	环氧树脂(EP)
预热温度/℃	90～120	60～100	60～100	70～110	60～90
预热时间/min	60	40	60	30	30

1.2　模压工艺过程

模压工艺过程见图2.15-2。

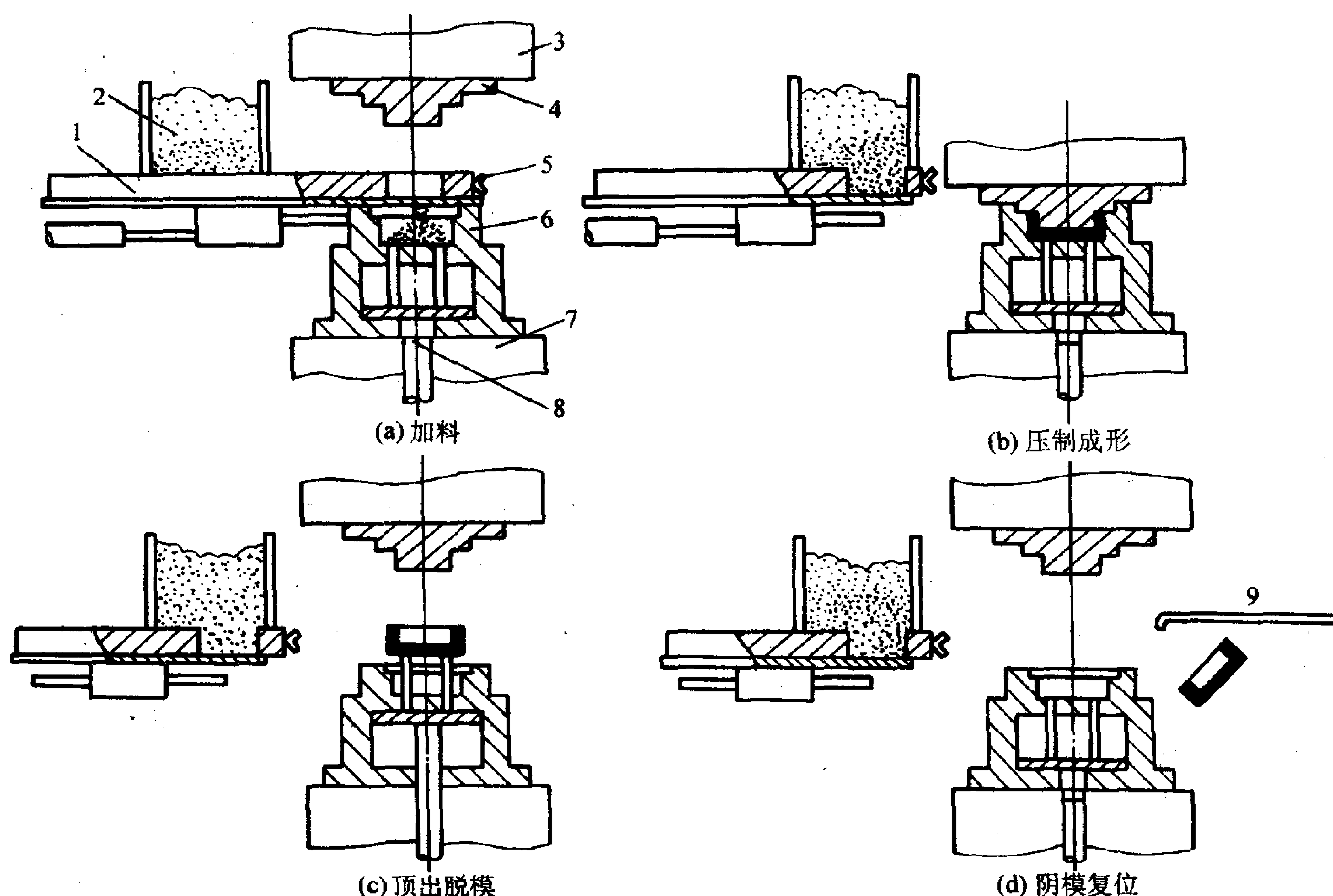


图 2.15-2 模压成形工艺过程示意图
1—自动加料装置；2—料斗；3—上模板；4—凸模（阳模）；5—压缩空气上、下吹管；6—凹模（阴模）；7—下模板；8—顶出杆；9—成形制品的脱模装置

2 模压成形的工艺控制要点

2.1 原材料的工艺性能

模压成形常用的合成树脂有：不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、乙烯基树脂、呋喃树脂、有机硅树脂、聚丁二烯树脂、丙烯基树酯、三聚氰胺树脂、聚酰亚胺树脂等。为使模压制品达到特定的性能指标，应选定适合的树脂品种和牌号，同时还应选择相应的辅助材料。

辅助材料一般包括固化剂（引发剂）、促进剂、稀释剂、表面处理剂、低收缩添加剂、脱模剂、着色剂（颜料）和填料等。

作为模压制品所用的模压料，对模塑粉的要求有以下几个方面。

1）流动性　反映了模压料在一定温度和压力下充满型腔的能力。工业生产中常用拉西格法测定热固性模塑粉的流动性。规定量的模塑粉经预压后放在圆柱型腔模具中，在规定的压力、温度和时间条件下，所成形的细棒长度即代表该热固性模塑粉的流动性。通常，细棒长度在 100 ~ 130 mm 的模塑粉，只能用来模压成形无嵌件、厚度不大而结构简单的制品；细棒长度在 131 ~ 150 mm 的模塑粉用来模压结构不很复杂的制品；细棒长度在 151 ~ 180 mm 的模塑粉可用来模压结构复杂、深度较大的有嵌件的薄壁制品。

2）固化速度　固化速度是指塑料压制标准试样时，使制品物理力学性能达到最佳值的固化速率，用"s/mm"表示。固化速度值越大，固化速率越大。

3）收缩率　通常模塑粉在高温下熔融成形的制品，当冷却到室温时，制品会发生收缩，其尺寸将减小。其定义为：

$$S_L = (L_0 - L)/L_0$$

式中，S_L 为热固性模塑粉的模塑收缩率；L_0 为模具型腔在标准条件下的单维尺寸；L 为模塑制品在标准条件下的相应单维尺寸。

制品收缩的原因有：第一，热固性材料的预热收缩，其热膨胀系数比制造模具的钢材大得多，这就造成制品冷却后的尺寸比模具尺寸小；第二，热固性材料在加工中的化学结构变化，由密度较小的线型结构的模塑粉，经化学交联，转变为密度较大的体型结构的制品，体积发生收缩。

4）压缩率　压缩率是指模塑制品与模塑粉的密度或比容的比值，即制品的相对密度与模塑粉的表观密度比值，或模塑粉的表观比容积与模塑制品的比容积之比。一般常用模塑粉的压缩率为 2% ~ 10%。为了减少压缩率，最好的方法是将模塑粉预压成锭后再成形。

此外，还要求模压原料有适当的水分和挥发分含量；适当的细度和均匀度，同时具有对增强填料有良好的浸润性能，以便在合成树脂和填料界面上形成良好的黏结。表 2.15-4 列出了几种常用模塑粉的工艺性能。

表 2.15-4　热固性塑料模塑粉的工艺性能

指标名称	酚醛树脂模塑粉			氨基树脂
	一般用	高压绝缘用	耐高频电绝缘用	
颜色	红、绿、棕、黑	棕、黑	红、棕、黑	各种颜色
密度(指制品)/g·cm^{-3}	1.4 ~ 1.5	1.4	≤1.9	1.3 ~ 1.45
比容(指模塑粉)/cm^3·g^{-1}	≤2	≤2	1.4 ~ 1.7	2.5 ~ 3.0
压缩率/%	≥2.8	≥2.8	2.5 ~ 3.2	3.2 ~ 4.4
水分及挥发物含量/%	<4.5	<4.5	<3.5	3.5 ~ 4.0
流动性/mm	80 ~ 180	80 ~ 180	50 ~ 180	50 ~ 180
收缩率/%	0.6 ~ 1.0	0.6 ~ 1.0	0.4 ~ 0.9	0.8 ~ 0.9

注：表中数据摘自参考文献 [5]。

2.2 成形工艺原理与工艺因素

（1）模压成形工艺原理

由于在整个模压成形过程中始终伴随有化学反应发生，热固性塑料所表现的状态变化非常复杂。首先，在受热初期，热固性塑料模塑粉呈低分子黏流态，流动性好。随着官能团的相互反应，部分分子发生交联反应，使物料流动性降低，并开始产生一定的弹性，物料此时的状态即所谓的凝胶态。继续加热，分子交联反应更趋完全，交联度不断增大，树脂呈三维体型网状结构，此时完成了由凝胶态向玻璃态的过渡，成形过程完成。

模压成形工艺过程中，在温度、压力和时间三个工艺条件的作用下，树脂经历三个阶段：流动阶段、凝胶阶段和硬化阶段。

1）流动阶段时，树脂分子呈无定形的线型或带有支链的分子结构，此时树脂的流动单元是整个大分子链的移动，流动性的难易与分子链的长短和分子间作用力有关。控制分子量和分子结构能够调整树脂的流动性。

2）凝胶阶段时，树脂呈支链密度较大的线型结构或部分交联的网状结构，此时树脂流动性大幅度降低，黏度增大，流动困难，但仍保持一定的流动性。

3）硬化阶段时，树脂分子间发生了完全的交联反应，树脂变成不溶不熔的网状体型结构，并完全没有流动性。

因此，在热固性树脂的模压成形过程中，在发生物理变化的同时，还伴随着复杂的化学反应。随着这些物理和化学变化的进行，模腔内的压力、塑料的体积以及温度也随之变化。为了更透彻地分析模压成形中物料的行为，以在两种典型模具中，体系物料的压力、温度和体积的变化行为作为分析对象，见图 2.15-3。图中 A、B、C、D、E 和 F 点分别表示模压过程中不同阶段：A 点表示加料时的情况；B 点为模具加热和施压后物料的情况；C 点表示在模腔压力保持不变时，型腔内的情况；D 点是交联反应发生时的情况；E 点模压成形完成，卸压；F 点脱模。

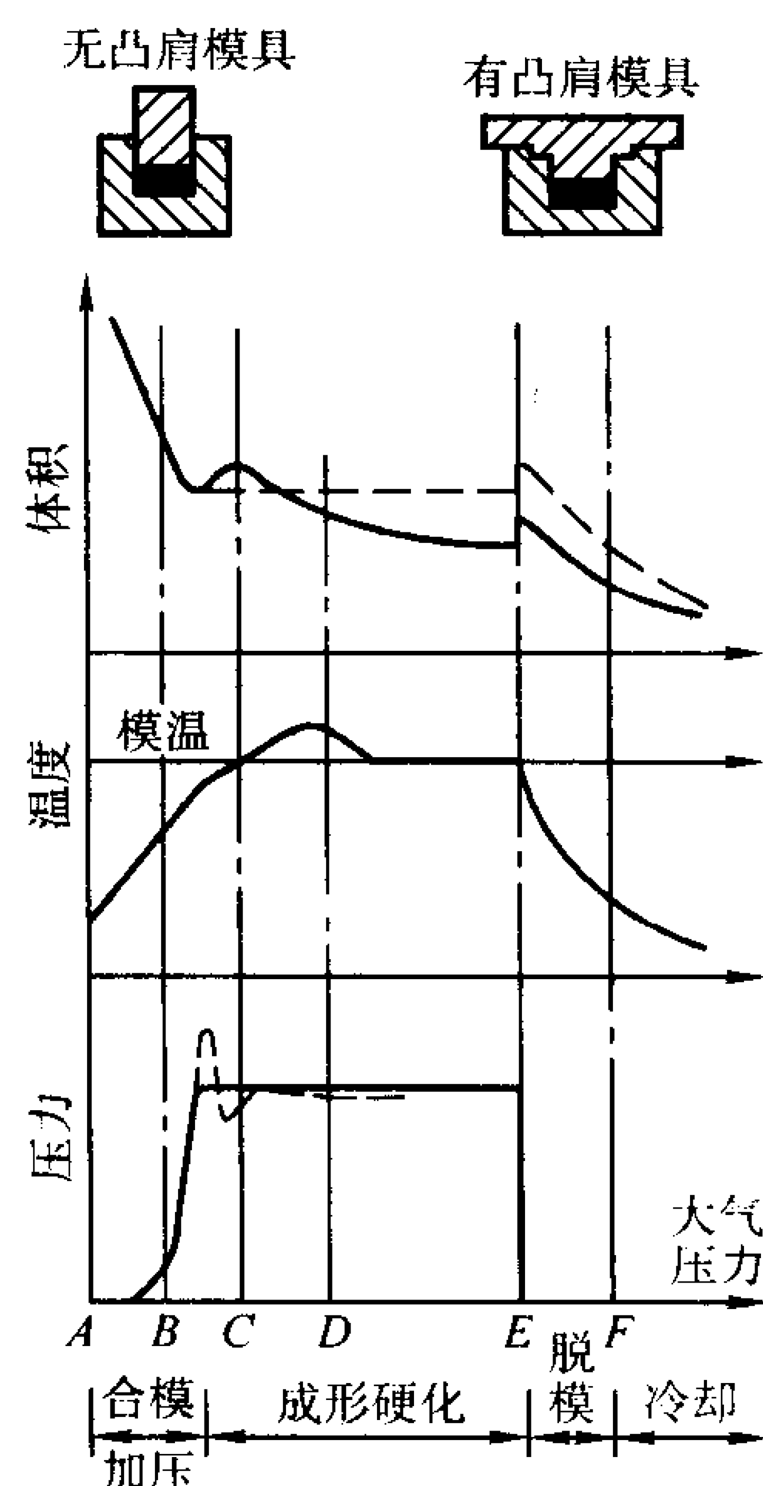


图 2.15-3 模压成形中的体积、温度、压力变化

对采用无凸肩模具情况，在 B 点时，模具受热而温度升高，同时对其施加压力，物料受到压缩而体积减小明显。当模腔压力达到最大时，体积继续缩小。

但由于物料同时会发生吸热膨胀，在模腔压力不变的情况下，物料体积会胀大，如 C 点所示。经过 C 点后，交联缩合反应开始，因反应放热，物料温度甚至超过模具温度，同时，由于放出低分子物而使体积减小。而到达 E 点时卸压，模压成形完成，压力迅速减小，降到常压，成形物因此体积再次膨胀。在 F 点脱模时，制品逐渐冷却到室温，体积也缩小到相应值。

对在有凸肩模具内，物料的相应关系曲线用虚线表示，可以看出：物料的体积-温度-压力关系曲线基本相同。所不同的是，凸肩模具的型腔容积保持不变，多余的物料通过分型面溢出，模压过程中塑料的体积不变。由于物料在高压下溢料，所以 B 点以后模腔压力上升到最大值后迅速下降，后因物料吸热但无法膨胀，导致压力有所回升。交联反应脱出低分子物过程中也因为阳模不能下移，物料体积不能减少，以致模内压力逐渐下降。

在实际模压成形过程中，模腔内物料的行为往往是上述两种情况的复合，情况更复杂。

（2）模压成形工艺因素

模压成形过程的工艺控制因素主要是模压压力、模压温度和模压时间。

1）模压压力　模压压力是指压机对塑料所施加的压力。即

$$P_m = P/A_m = \pi R^2 P_g/A_m$$

式中，P_m 为模压成形压力，MPa；A_m 为模具型腔在受压方向上的投影面积，m^2；R 为主油缸活塞半径，m；P_g 为主油缸的油压，即表压，MPa。

适当的模压压力能使塑料在模腔内的流动加快，并能克服树脂在缩聚反应中放出低分子物和其他挥发组分所产生的压力，避免出现肿胀、脱层等缺陷；同时，能增加制品密实度，降低成形收缩率，防止制品在冷却时发生变形。

一般来说，树脂的硬化速度越快、压缩率越大、流动性越小时，模压时所需的模压压力越大。反之，所需模压压力越小。

预热温度对模压压力的影响见图 2.15-4。

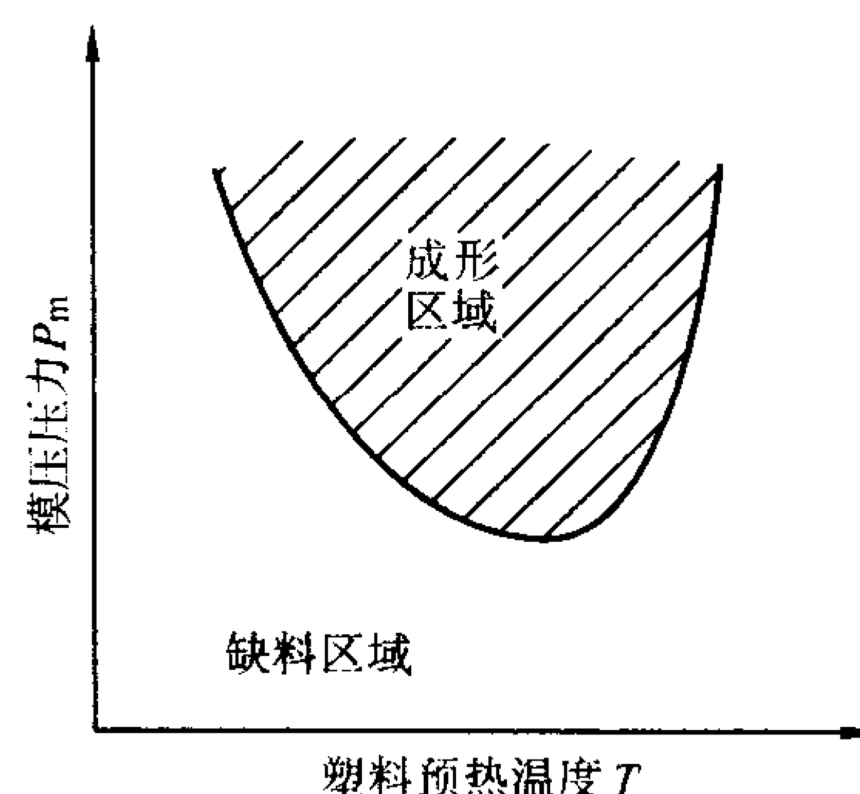


图 2.15-4 预热温度对模压压力

模具温度高的模压压力可适当减少。制品形状复杂的，制品深度深的，制品性能要求密度大、强度高的，模压压力也相应提高。

2）模压温度　模压温度是指模压成形时所规定的模具温度，显然，并不等于模具型腔内塑料的温度。热塑性塑料在模压成形过程中的温度是以模压温度为上限的，与热塑性塑料不同的是热固性塑料模压过程中的温度更重要。它是使热固性塑料流动、充模和交联固化成形的主要条件。

热固性塑料在模压中的温度变化是聚合物在受热时流动性增加、黏度降低的物理变化，与交联反应引起黏度增大、流动性降低的化学变化的综合。在模压过程中，聚合物熔体黏度（即流量）与模压温度的关系见图 2.15-5。

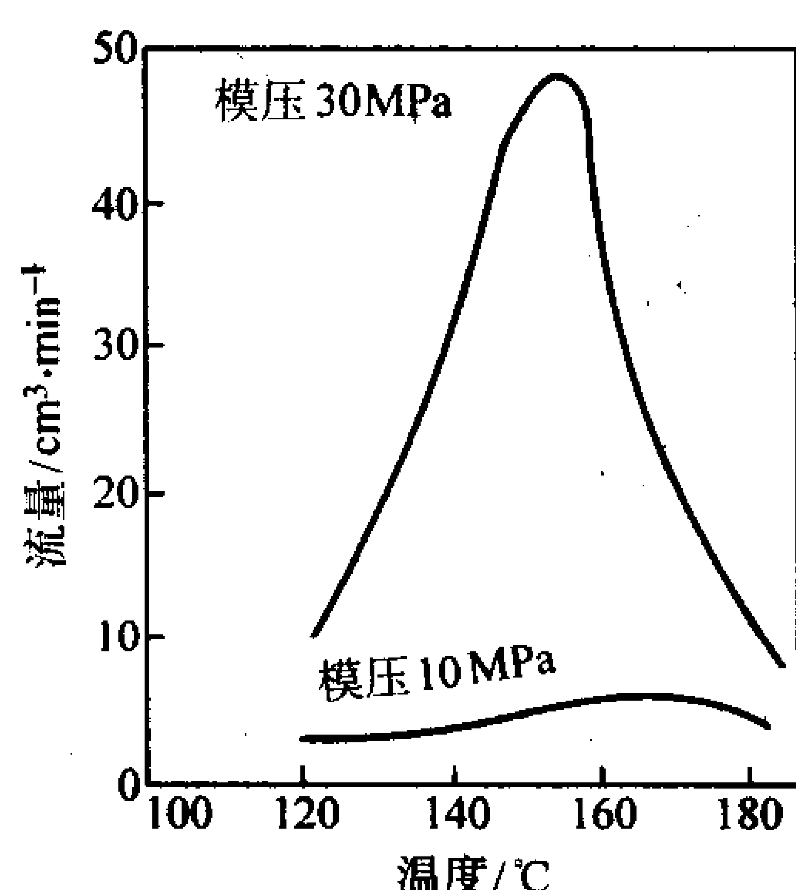


图 2.15-5 模压树脂熔体黏度与模压温度的关系图
1 kgf/cm² = 98.066 5 kPa

模压温度的高低主要取决于树脂的种类，不同的原料及填充物料都应选择不同的模压温度，见表 2.15-5。此外，制品尺寸也对模温有不同要求，如厚壁制品应适当降低模温，以免外层过热而内部固化不够。

表 2.15-5 热固性塑料的模压温度、模压压力与模塑周期

塑料类型	模压温度 /℃	模压压力 /MPa	模塑周期 /s·mm⁻¹
酚醛树脂（PF）	145 ~ 180	7 ~ 42	60
三聚氰胺甲醛树脂（MF）	140 ~ 180	14 ~ 56	40 ~ 100
脲甲醛树脂（UF）	135 ~ 155	14 ~ 56	30 ~ 90
不饱和聚酯（UP）	130 ~ 150	10 ~ 20	40 ~ 60
邻苯二甲酸二丙烯酯（PDAP）	120 ~ 160	3.5 ~ 14	30 ~ 120
环氧树脂（EP）	145 ~ 200	0.7 ~ 14	60
有机硅（SI）	150 ~ 190	7 ~ 56	80
PF + 木粉	140 ~ 195	9.8 ~ 39.2	60
MF + 玻璃纤维	138 ~ 177	13.8 ~ 55.1	40 ~ 100
聚苯酯	360 ~ 400	40 ~ 98	180 ~ 300

3）模压周期　模塑周期包括加料、闭模、排气、加压、固化和脱模等。其中影响最大的是固化时间。固化时间是指塑料在模具中从开始升温、加热、加压到固化完全为止所需的时间。固化时间与物料种类、成形温度、制品壁厚及预热条件有关。正如表 2.15-5 所示，不同物料种类，其模塑周期时间不同。固化时间与制品壁厚成正比，成形温度越高，固化时间越短。

模塑周期过短，会因固化程度不够造成气泡、表面光泽度差，并使制品电性能和力学性能下降，制品脱模后易翘曲变形。增加时间，一般可使制品收缩率和变形减少。但过分延长时间，不仅使生产周期加长，生产效率降低，过多消耗热能和机械功，而且会使制品收缩率增加，树脂与填料之间产生内应力，制品表面发暗起泡，严重时制品会破裂。所以，适宜的模塑周期对制品性能影响很大。

2.3 制品收缩和翘曲变形

模压制品有时会产生收缩和翘曲，产生收缩和翘曲变形的主要原因如下：

1）制件结构厚薄悬殊；

2）制品内外固化不均匀，不完全，即在树脂固化反应过程中化学结构发生变化，引起体积收缩，固化的不均匀使得产品有向首先固化的一侧翘曲的趋势；

3）成形温度不均；

4）选材不当，制品材料的线胀系数大于钢模具的线胀系数，当制品冷却时，其单向收缩率大于模具的单向热收缩率；

5）成形材料中水分、挥发物含量太大；

6）脱模不正确。

要预防模压时制品产生的收缩和翘曲现象，可采用如下措施加以解决：

1）改进制品设计；

2）改善成形工艺，适当提高成形压力，增加制品的结构密实性，降低制品的收缩率；

3）调整或严格控制固化温度和时间，后处理得当，适当延长保温时间，消除内应力；

4）检查并调整加热器，减少上、下模温差，使温度分布尽可能均匀；

5）合理选材，充分晾置后再装模或采用预热放气操作；

6）改进脱模方法程序或脱模工序，采用冷压机或夹具进行冷却，限制变形。

2.4 表面粗糙度

导致模压制品表面粗糙度的主要原因有：模具模面粗糙度不够；润滑剂质量差或用量不够；塑模温度过高或过低。为改善表面粗糙度，可采用如下措施：仔细清理塑模并加强维护，如抛光或镀铬；改用适当的润滑剂；校正塑模温度。

3 模压设备的选用

3.1 压机

压机的选用原则如下：

1）压机的尺寸和吨位应能满足制品及所选材料、模具结构的要求；

2）压机的温度、压力最好能有手控和自动控制两种模式；

3）压机的工作台或上下加热板应尽量使制品保持水平，以避免树脂向一侧流聚；

4）加热板在有效工作范围内温度差控制在 ± 5℃左右。

3.2 压制模具

模压成形用典型模具按结构一般可分为：溢式、不溢式和半溢式三种，见图 2.15-6 ~ 图 2.15-8。

典型的模压模具见图 2.15-9。典型的模压模具是由以下部分组成：型腔、加料室、导向机构、侧向分型机构、脱模机构和加热冷却系统。模压成形的生产过程如下：模具温度达到规定的模具温度后，模具开启，将经计量后的模塑粉或锭料放入加料室内，液压机油缸带动上凸模，以一定的速度

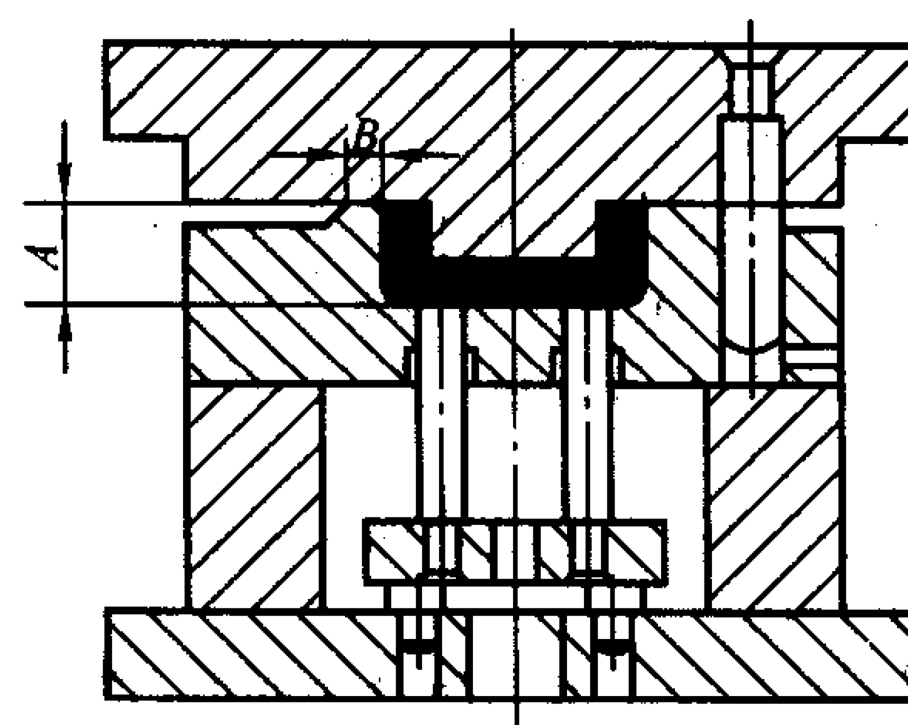


图 2.15-6 溢式模压模具

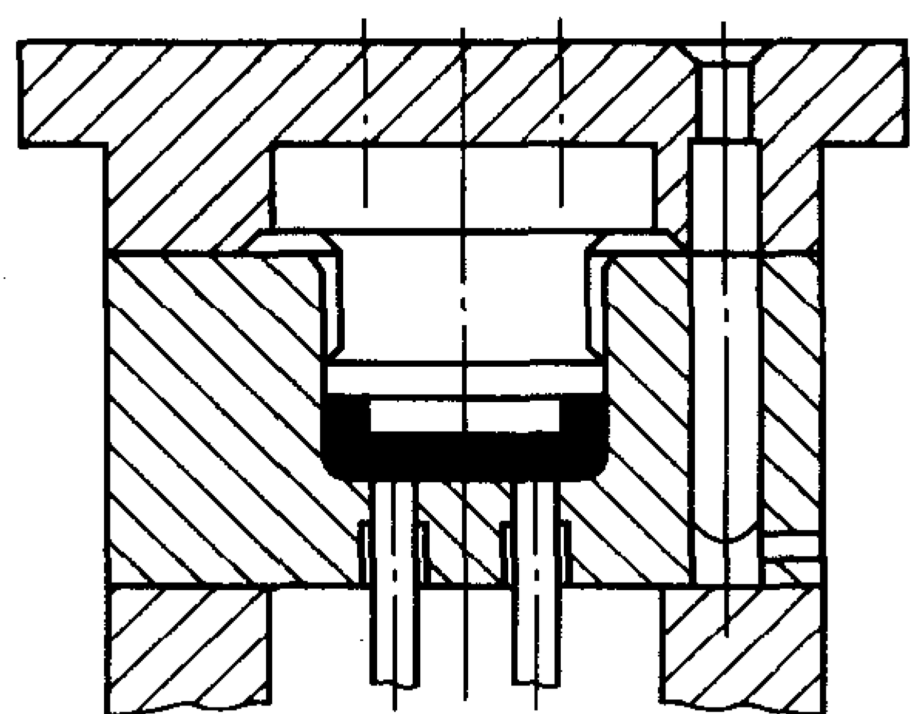


图 2.15-7　不溢式模压模具

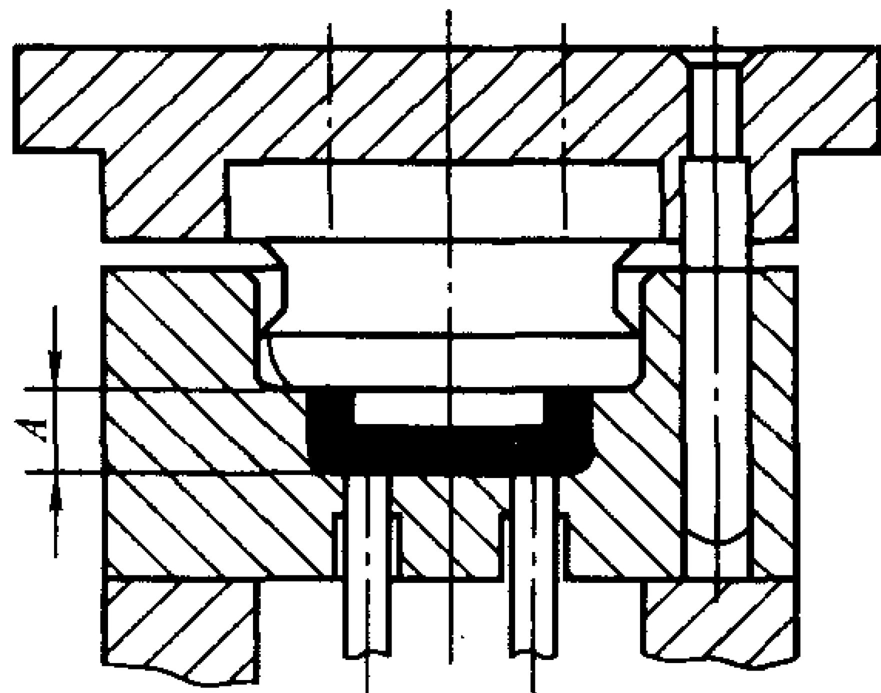


图 2.15-8　半溢式模压模具

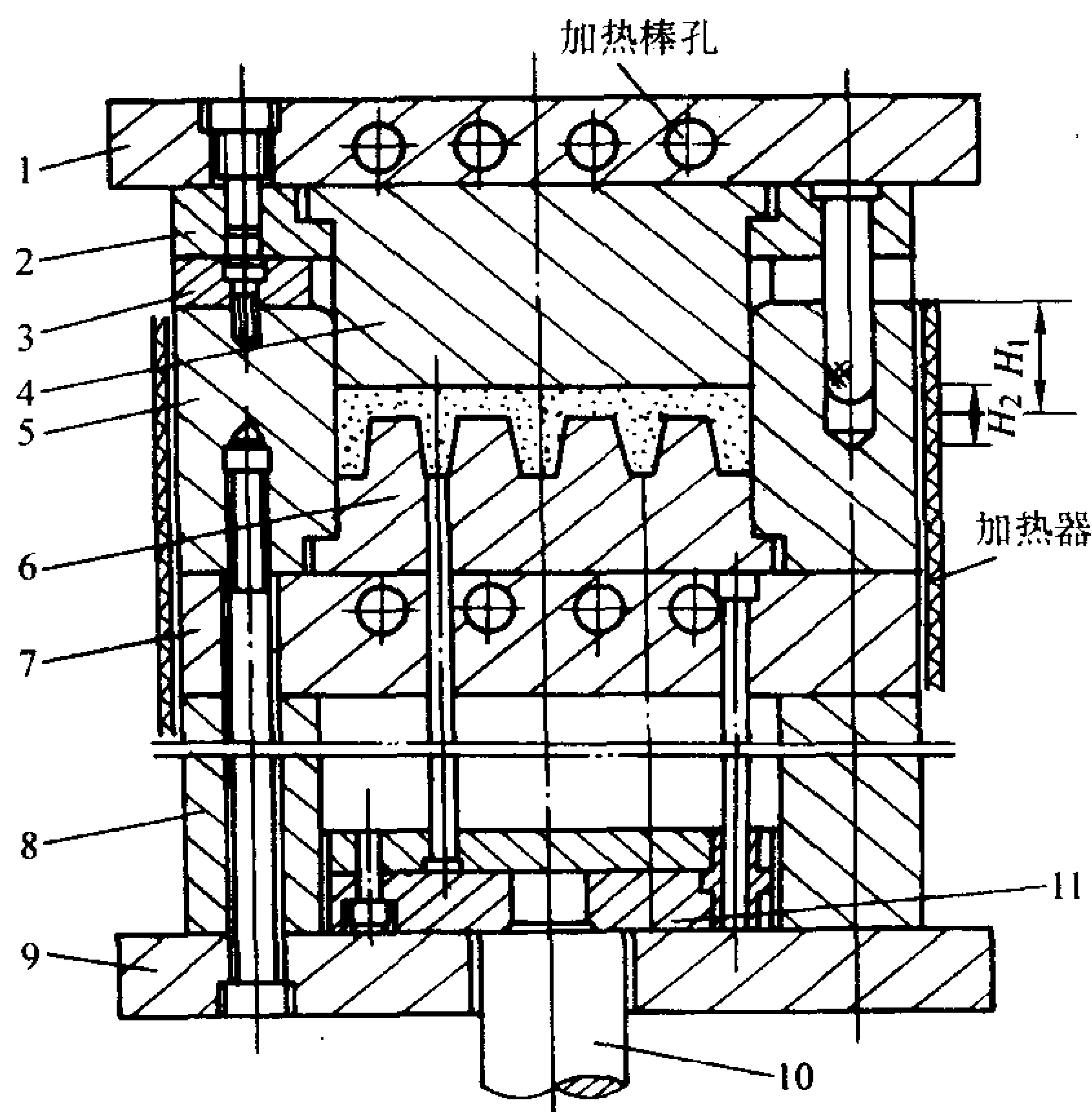


图 2.15-9　典型的模压成形模具
1—上模板；2—型芯固定板；3—限位块；4—上模板；5—模套；6—下模芯；7—支撑板；8—支撑块；9—下模块；10—顶杆；11—下顶板

与下凹模闭合。模塑粉在温度和压力作用下熔融流动，充满型腔并保压一定时间，使物料在物理和化学作用下固化成形，由原来的线型结构转变为网状体型结构。

开启模具，首先，侧型芯旋转推出，然后顶出杆推动模具下模的顶出机构，将成品顶出下凹模型腔，完成模压成形过程。模压制品用的模具除应保证在工作压力下的强度、刚度条件以外，主要应考虑以下因素：

1）应能给制品的各部位、各方向较典型模压成形用模具均匀地加上压力；

2）一定的拔模斜度应既能保证制品顺利出模，又能起到侧向加压的作用；

3）模具设计应尽量使制品整体成形，既可保证制品的强度、刚度，又可减少辅助加工工序和工装模具数量；

4）在模具上应开有流料槽，使多余的物料顺利排出；

5）压模的成形表面应至少进行抛光或镀铬，使粗糙度 $R_a \leqslant 0.2\ \mu m$，以保证顺利脱模；

6）应在模具靠近型腔部位开设测温孔；

7）对模具本身，必要时考虑设计一定的附件以保证较方便地实现脱模。

4　模压成形制品设计

4.1　材料选择

原则上讲某个牌号树脂的固化特性一定，但是，由于相同牌号树脂的分子量、软化点、环氧值等都有一定的变化范围，因而固化特性也会有所差异。为了保证复合材料制品质量，最好对每一批次树脂的固化特性进行测定，以确定最佳的压制工艺。这一工作可通过 DDA（动态介电分析）和 DMA（动态力学性能分析）来完成。

常用的合成树脂有：不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、乙烯基树脂、呋喃树脂、有机硅树脂、聚丁二烯树脂、聚丙烯基树酯、三聚氰胺树脂、聚酰亚胺树脂等。为使模压制品达到特定的性能指标，在选定树脂品种和牌号后，还应选择相应的辅助材料、填料和颜料。

辅助材料一般包括固化剂（引发剂）、促进剂、稀释剂、表面处理剂、低收缩添加剂、脱模剂、着色剂（颜料）和填料等辅助材料。

4.2　结构设计方法

模压制品的设计，一般包括制品的壁厚、脱模斜度、圆角、加强筋和凸台、嵌件以及孔等几个方面的设计。其设计原理与注射制品设计基本相同。

1）壁厚的设计　与所有的塑料制品设计一样，模压制品壁厚设计非常重要，制品的壁厚应根据制品的尺寸、用途和所用材料的性能来确定。在满足强度、刚度和特殊用途要求的条件下，制品的壁厚应符合壁厚均匀一致的设计基本原则。如果制品形状要求不同尺寸的壁厚，要求壁厚的变化应逐渐过渡，并采用圆弧连接，同时，一般壁厚的变化应保持在 2:1 之内。常见的模压制品壁厚推荐值见表 2.15-6。

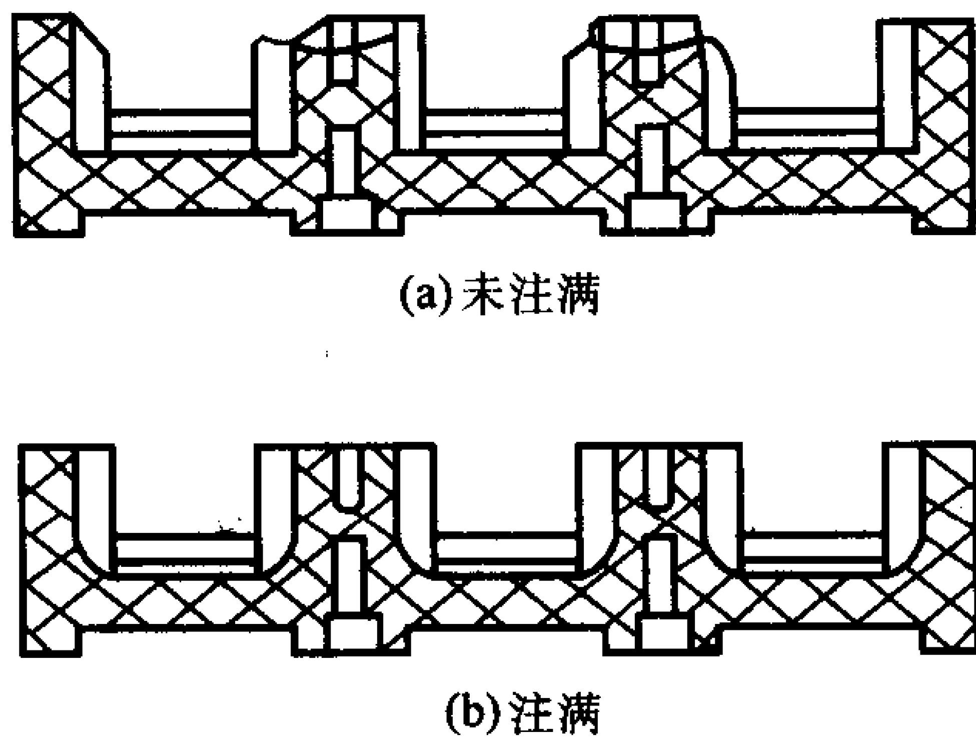
表 2.15-6　模压制品壁厚推荐值　　/mm

模压制品材料		微型制品	小型制品	中型制品	大型制品
酚醛塑料	棉纤维填料	1.25	1.6	3.2	4.8～2.5
	碎布填料	1.6	3.2	4.8	4.8～10
	无机物填料	3.2	3.2	4.8	5.0～25
氨基塑料	纤维素填料	0.9	1.6	2.5	3.2～4.8
	碎布填料	1.25	3.2	3.2	3.2～4.8
	无机物填料	1.0	2.4	4.8	4.8～10
聚酯塑料	玻纤填料	1.0	2.4	3.2	4.8～12.5
	无机物填料	1.0	3.2	4.8	4.8～10
环氧塑料	玻纤填料	0.76	1.2	3.2	5.0～25

2）脱模斜度　通常，热固性模压制品的脱模斜度比相似条件下的热塑性制品的脱模斜度小一些，但最小脱模斜度不小于 0.5°，酚醛塑料模压制品的脱模斜度一般为 1°。

3）圆角　塑料制品设计的基本原则之一是制品的所有转角处都应尽可能采用圆弧过渡，因尖角处易产生应力集中，在受力或受冲击时会发生破裂，甚至在脱模过程中会由于内应力过大而开裂。而圆角可大大地改善塑料的充模特性。模压制品外表面结合处圆弧半径应大于 0.5 mm，内圆角半径应有壁厚的 1/4 以上，一般不小于 0.25 mm。内外圆

角半径大小取壁厚的0.5～1.5倍。图2.15-10是酚醛塑料模压制品的设计图，图2.5-10a中塑件的尖角妨碍了酚醛塑料的流动，成形制品未能充满；而图2.5-10b采用了足够的斜度和圆角，在相同条件下，改善了酚醛塑料的流动状态，制得了完整的制品。



(a)未注满

(b)注满

图2.15-10 制作圆角对充模阻力的影响

4）加强筋和凸台　为了增加制品强度和防止模压制品变形翘曲，可通过在制品上设计一定形状的加强筋。对于填充模压制品，考虑到流动性较差，应当取较大宽度的加强筋和圆角半径。但宽筋根部制品表面易产生凹陷，可采用多条窄筋的方式。

凸台是承受应力和应变的部位，模压制品的凸台用来装配连接或模压嵌件，必须设计筋条给以增强。同时，凸台各处壁厚应均匀。

5）嵌件　对模压成形，嵌件安装方向应与凸模施压方向一致，以免嵌件变形或偏移。嵌件周围应保持一定的壁厚，保证嵌件牢固连接。金属嵌件周围最小壁厚设计值见表2.15-7。

6）孔　模压成形时，压力直接作用在型芯上，因此，成形型芯不能太细、太长，这就要求模压制品中的孔径不能太小，制品的孔径 D 一般不小于3 mm，同时，孔的深度也应有所限制，盲孔深度小于 $2D$，通孔深度小于 $4D$，孔边最小厚度大于 $1D$。此外，根据模压成形的特点，设计侧向分型机构非常困难。在制品设计时，应尽量避免侧孔和侧凹结构。模压制品成形孔的设计推荐值见表2.15-8。

表2.15-7 模压成形金属嵌件周围最小壁厚的设计推荐值

塑料	嵌件直径/mm					
	4	6	10	12	20	25
通用级酚醛塑料	2.4	4	5	5.5	8	9
中等冲击强度酚醛塑料	2	3.5	4	5	7	8
高冲击强度酚醛塑料	1.6	3	3.5	5	7	8
脲醛塑料（电玉）	2.4	4	5	5.5	8	9
三聚氰胺甲醛	4	5	5.5	8	9	10
热固性聚酯	2.4	4	4.5	5	6	7
环氧塑料	0.5	0.75	1.0	1.3	1.5	1.8
DAP	4	5	6	8	9	10
醇酸塑料	4	5	5	8	9	10

表2.15-8 模压制品成形孔设计推荐值 /mm

孔径 D	孔间距 A	孔边距 B
<1.5	3.5	2.5
2.5	5.0	3.0
4.5	6.0	4.0
5.0	8.0	5.5
6.0	10.0	6.0
8.0	14.0	8.0
10.0	22.0	8.0
12.0	22.0	10.0

5 典型模压成形制品

5.1 热固性塑料模压管和模压棒

生产厂家为北京福润达化工责任有限公司。

1）酚醛模压管和环氧模压管　典型的模压成形制品。其性能见表2.15-9。

2）模压成形棒材性能　见表2.15-10。

表2.15-9 模压成形管件的性能

项目	单位	型号								
		酚醛纸管		酚醛棉布管				环氧玻璃布管		
		F810	F811	F812	F813	F814	F815	F816	F817	F818
密度 ≥	g/cm³	1.25						1.65		
吸水率 3.5 mm ≤	%	1.6	1.3	2.7	2.0	2.0	1.8	0.7	0.7	0.7
耐丙酮	—	无明显变化								
耐热性	℃	120±2	130±2	140±2				150±2		
抗压强度（轴向） ≥	MPa	140	130	130	130	130	130	240		
垂直层向耐电压 (20±5)℃油中>6.0 mm ≥	kV/mm	7	8	—	4	—	6	8	8	8
平行层向耐电压 (20±5)℃油中 ≥	kV	—	10	—	—	—	10	—	—	—
燃烧性	—	—							FV0	—
颜色	—	橘红色	本色或黑色	本色	本色	本色或黑色	本色	绿色		本色
特性与用途	—	机械电气用	耐潮、机械电气用	机械用	类似于NEMA的CE	类似于NEMA的L	类似于NEMA的LE	类似于NEMA的G10	类似于NEMA的FR-4	机械电气用

缝，层间剪切强度高；树脂含量高，抗腐蚀、耐渗漏性好；成形装有嵌件，加强筋的制品极为方便；便于改变制品壁厚；可成形带有胶衣的制品；喷涂成形工艺设备投资相对偏少，由于物料只是在环境条件下喷射到模具上，模具型腔受压力作用较少，可用非金属材料制造模具，且制造成本大幅度下降。

喷涂成形的缺点是树脂含量高，制品强度低；产品只能做到单面光滑；喷涂成形通常由人工操作，其劳动强度大，生产效率低，制品壁厚均匀度不易掌握，对操作人员技术水平和熟练程度要求高；且生产环境较差，必须加强通风设施。

喷射成形多采用不饱和聚酯树脂系统，环境温度以25℃左右为宜。温度过高，树脂固化快，容易引起管道堵塞；温度过低，树脂黏度大，不易混合均匀且制品的固化速度慢。喷射成形时，先开树脂开关，在模具上喷上一层树脂，然后开动切割器，开始喷射纤维和树脂的混合物。喷一层纤维树脂后需立即用辊子滚压，使之压实、浸渍并排出气泡。每喷一层（指未压实的），厚度应小于 10 mm。喷射第一、二层和最后一层时，应喷得薄一些，以便使制品获得较光滑的内外表面。喷射完毕，所用容器、管道、喷枪、压辊要彻底清洗干净，以免残存的树脂固化损坏设备和工具。

6.1.3　铺层成形

铺层工艺又称铺设工艺，是低压成形技术之一。铺层工艺指用手工铺叠方式，将预浸材料（无纬布、无纬带、编织物等）按预定方向和顺序在模具内逐层铺贴直至所需的厚度（或层数），经加温加压固化、脱模、修整而获得制品的过程。以高强度、高模量的碳纤维，硼纤维，芳纶，超拉伸聚乙烯纤维等与环氧树脂复合，用铺层工艺制成的高级复合材料已广泛用在飞机、导弹、卫星和航天飞机上，如飞机舱门、壁板、隔板、整流罩等。有的已代替金属材料作为主承力构件。铺层成形的制品强度较高，而且可以根据不同方向的受力情况制成强度各向异性的产品。在铺贴时，纤维的取向、铺贴的顺序及层数可以按照等强度或等刚度原则，根据优化设计来确定。另外，还可以通过控制制品的含胶量来控制制品的厚度和重量。

铺层工艺常采用加热加压固化，加压方式有袋压法、热压罐法、液压釜法和热膨胀模塑法等。

1）袋压法　袋压成形是将手糊或铺层成形的未固化制品，通过橡胶袋或其他弹性材料向其施加气体或液体压力，使制品在压力下密实，固化。袋压成形法的优点是产品两面光滑，能适应聚酯、环氧和酚醛树脂，产品质量比手糊高。袋压成形分压力袋法和真空袋法两种。压力袋法是将手糊成形未固化的制品放入一橡胶袋，固定好盖板，然后通入压缩空气或蒸汽（0.25～0.5 MPa），使制品在热压条件下固化。真空袋法是将手糊成形未固化的制品，加盖一层橡胶膜，制品处于橡胶膜和模具之间，密封周边，抽真空（0.05～0.07 MPa），使制品中的气泡和挥发物排除。真空袋成形法由于真空压力较小，仅用于聚酯和环氧复合材料制品的湿法成形。

2）热压釜和液压釜法　热压釜和液压釜法都是在金属容器内，通过压缩气体或液体对未固化的制品加热、加压，使其固化成形的一种工艺。热压釜是一个卧式金属压力容器，未固化的手糊制品加上密封胶袋，抽真空，然后连同模具用小车推进热压釜内，通入蒸汽（压力为 1.5～2.5 MPa），并抽真空，对制品加压、加热，排出气泡，使其在热压条件下固化。它综合了压力袋法和真空袋法的优点，生产周期短，产品质量高。热压釜法能够生产尺寸较大、形状复杂的高质量高性能复合材料制品。产品尺寸受热压釜限制，目前国内最大的热压釜直径为 2.5 m，长 18 m，已开发应用的产品有机翼、尾翼、卫星天线反射器、机载夹层结构雷达罩等。此法的最大缺点是设备投资大，重量大，结构复杂，费用高等。

液压釜是一个密闭的压力容器，体积比热压釜小，直立放置，生产时通入压力热水，对未固化的手糊型坯加热、加压，使其固化。液压釜的压力可达到 2 MPa 或更高，温度为 80～100℃。用油载体热度可达 200℃。此法生产的产品密实，周期短，液压釜法的缺点是设备投资较大。

3）热膨胀模塑法　热膨胀模塑法是用于生产空腹、薄壁高性能复合材料制品的一种工艺。其工作原理是采用不同线胀系数的模具材料，利用其受热体积膨胀不同产生的挤压力，对制品施加压力。热膨胀模塑法的阳模是线胀系数大的硅橡胶，阴模是线胀系数小的金属材料，未固化的型坯放在阳模和阴模之间。加热时由于阳、阴模的线胀系数不同，产生巨大的变形差异，使型坯在热压下固化成制品。

6.2　高压成形

高压成形可分为模压成形，层压成形以及管材、棒材的成形等。

6.2.1　模压成形

模压成形又称压制成形，它是将附胶底材（粉料、粒料、碎屑或纤维预浸料等）置于阴模型腔内，合上阳模，在压力和热的作用下使物料熔化并充满型腔，再经加热固化，冷却脱膜，制得模压制品。由于附胶底材在压制中很难流动，因此需先用剪裁、缝制或制坯等方法制成与制品形状相仿的型坯，并正确安放于阴模中，再进行压制。与其他成形工艺相比，模压成形设备和模具较为简单，工艺技术成熟；制品致密，收缩率低，精度高，几何性能匀称，尺寸稳定性较好。然而，模压成形工艺生产周期长，效率低，劳动强度大，不易实现机械化或自动化生产，而且制品质量重复性差，难以成形厚壁制品、装有细小嵌件的制品具有深孔的制品，以及结构和形状复杂的制品等。

模压成形工艺适用于热固性树脂，如酚醛、环氧、氨基树脂、不饱和聚酯和聚酰亚胺等树脂，以及某些热塑性树脂制品的加工生产。模压成形使用的主要设备是压机和模具。压机最常用的是自给式液压机，吨位从几十吨到几百吨不等，有上压式、下压式和转盘式压机等。模具分为三种：溢料式模具、半溢料式模具和不溢料式模具。

模压成形分为三个过程：①预压，主要目的是改善制品质量、提高模塑效率等。预压是将模塑粉或纤维预浸料及其他预成形织物结构等预先压制成一定形状。②预热，是把模塑料在成形前先行加热的操作过程。③模压，将计量的物料加入模具型腔内，闭合模具，排放气体，在规定的模塑温度和压力下保持一段时间，然后脱模，取出制品。

6.2.2　层压成形

见第 17 章第 2 节。

6.2.3　管材和棒材的制造

与层合板材成形相同，制造管材和棒材也是以干燥的附胶底材为原料。使用的覆胶材料主要是酚醛树脂或环氧树脂浸渍的平纹玻璃布和纸张，只有个别情况下才能使用浸有相同树脂的棉布。管材和棒材都是卷绕方法成形的。

用卷绕法成形管材时，先在管芯上涂脱模剂。脱模剂可用凡士林、沥青、石蜡按质量比 1.5:1:1 经混熔和冷却后制成。使用时，应用松节油稀释成糊状物。涂有脱模剂的管芯需包上一段附胶片作为底片，然后放在两个支撑轴之间并放下压辊将管芯压紧。将绕上卷绕机的附胶材料拉直使其与底片一端搭接，随后慢速卷绕，正常后可加快速度。卷绕中，附胶片通过张力辊和导向辊进入已加热的前支架辊上，受热

变粘后再绕到包好底片的管芯上。张力辊给卷绕的附胶片以一定张力，一方面是使卷绕紧密，另一方面则可借助摩擦力作用而使管芯转动。前支撑辊的温度必须严格控制，温度过高时容易使树脂流淌，过低时就不能保证良好的粘接性。卷绕酚醛管时可控制在 80～120℃。当卷绕到规定厚度时，割断胶布，将卷好的管坯连同管芯一起从卷管机上取下，送入烘箱固化处理。制造酚醛卷绕管时，若壁厚小于 6 mm，可放入 80～100℃烘箱内，然后加热至 170℃使其固化 2 h 即可。从烘箱取出，在室温下自然冷却，最后从管芯上脱下管材。

制造棒材工艺与管材工艺基本相同。不同之处是卷绕初期使用更细的芯棒，卷制正常后便可抽出芯棒卷制即可。

层压成形的管材和棒材经机加工后可制成各种机械零部件（如轴环、轴套、垫圈等），也可直接用作绝缘套管、化工输液管道等。

6.3　拉挤成形技术

拉挤成形可用于生产断面形状固定不变的型材或其他材料制品。拉挤成形工艺是将浸渍树脂胶液的连续纤维通过保持一定截面形状的成形模具，并加热使树脂进一步固化而制备具有单向高强度连续性增强复合材料。拉挤的线速度已达到 4 m/min 以上，加上一模可同时拉挤数件产品，更进一步提高了生产效率。拉挤中，纤维不仅连续而且充分伸直，是发挥纤维强度的理想形式。拉挤工艺自动化程度高，工序少，时间短，操作技术和环境对制品质量影响都很小，因此拉挤制品质量稳定性较其他工艺制品要高。拉挤制品的形状和尺寸的变化范围大，尤其在长度上几乎没有限制，现已生产出长达数千米的光学纤维电缆。但拉挤工艺也有一些局限性，主要是制备非直线形、变截面制品困难，不能利用不连续的增强材料等。

拉挤成形常用的树脂有不饱和聚酯、环氧和有机硅树脂等，其中不饱和聚酯树脂用得最多。所用的增强材料有连续的玻璃纤维及其织物、碳纤维及其织物、芳纶及其织物等，其中又以玻纤及其织物用量最大。

由于拉挤成形制品的轻质、高强、耐腐蚀、可装饰性，它已被用在医疗器械、体育用品、住宅装饰和家具制造业中。拉挤成形制品具有优良的电性能和轻质高强特性，在电气工业中可用于生产电线杆、电工用脚手架、绝缘板、熔丝管、汇流线管、导线管、风力发电机叶片、无线电天线杆、光学纤维电缆和各种其他电气元器件。拉挤成形制品有极优良的耐化学、耐环境腐蚀能力，用它代替不锈钢、陶瓷等耐腐蚀结构材料用于石油化工，自来水处理，废气、水处理等领域。

拉挤成形工艺大致有两种成形方法：即干法和湿法成形。

1）干法成形　干法成形时用预浸纱或各种预浸织物。生产时将预浸料经导向器、预成形模后引入加热模具成形，干法成形是两步法生产，生产效率和产品质量都比湿法要高。此法极为适合于批量大、性能要求高、尤其产品是横向强度也有较高要求的产品。

2）湿法成形　湿法成形时纤维排布、浸胶、成形、固化、牵引、切割等工作都在一道工序内完成，生产周期短，使用灵活方便，是目前主要的拉挤成形方法。湿法拉挤成形工艺过程为：成形导向装置将卷轴上的连续纤维拉入系统中，进行折叠定位，预定型，再进入树脂浴，浸渍树脂，浸渍完毕的纤维/树脂体系便进入拉挤口模的加热部位。在拉挤口模内，热固性树脂基复合材料制品经历按树脂固化条件确定的温度-压力周期，便使制品最终固化成形。

6.4　树脂传递模塑

树脂传递模型（简称 RTM）的基本原理是将玻璃纤维增强材料铺放到闭模的模腔内，用压力将树脂胶液注入模腔，浸透玻纤增强材料，然后固化，脱模成形制品。从目前的研究水平来看，RTM 技术的研究发展方向将包括微机控制注射机组、增强材料预成形技术、低成本模具、快速树脂固化体系、工艺稳定性和适应性等。目前 RTM 技术已广泛用于建筑、交通、电信、卫生、航空航天等工业领域。已开发的产品有：汽车壳体及部件、娱乐车构件、螺旋桨、8.5 m 长的风力发电机叶片、天线罩、机器罩、浴盆、沐浴间、游泳池板、座椅、水箱、电话亭、电线杆、小型游艇等。

RTM 工艺过程包括：①预成形坯的加工；②树脂的注入和固化。由于这两步可分开进行，所以说 RTM 工艺具有高度的灵活性和组合性，便于实现"材料设计"，同时使操作工艺简单。RTM 工艺是目前综合指标最佳的复合材料成形工艺，与其他成形工艺相比，具有以下优点。

1）模具制造和材料选择的机动性大，所需操作空间小，原材料利用率高，不需庞大、复杂的成形设备，基本投资与生产成本较低。

2）制品表面质量高，粗糙度好，尺寸精度高。

3）可使用多种形式的增强材料，如非定向材料、纺织纤维和编织物，所用纤维含量高。适用于厚的三维织物作增强物的复合材料成形。

4）制品设计自由度大。便于使用计算机辅助设计进行模具和产品设计，大大缩短更新周期。

5）固化工艺简单，没有保压、放气的要求。

6）模塑的构件易于实现局部增强，可方便制造含嵌件和局部加厚构件。

7）成形过程在密闭条件下进行，可减少有害成分对人体和环境的伤害。

6.5　注射成形技术

树脂基复合材料注射成形时，由于纤维增强材料的加入会使物料流动性变差，黏度变大，影响注射成形。为进行顺利的注射成形加工，一般选用螺杆式注射机，可采取提高温度、加快注射速度、提高注射压力、提高模具温度等措施。流道浇口设计得尽量大些，最好呈圆形。

（1）热塑性树脂基增强材料的注射成形

玻纤增强热塑性复合材料的制造主要采用下述三种方法。

1）将经过表面处理的成卷玻纤，用挤出机连续包裹一层待增强的聚合物熔体，再切粒，供注射成形使用。这种粒料的玻纤质量含量一般在 40%以下。

2）将玻纤浸上待增强的树脂溶液或胶乳，然后干燥，切粒。这种颗粒料玻纤含量较高，达 60%～80%。注射机带有计量和混合装置。

3）把短切玻纤与树脂混合以后，挤出造粒供下一步成形用。较新的技术是将短切玻纤与树脂相混合后，直接在注射机上一次成形，这种方法优点较多，但对设备和工艺控制要求高。

（2）热固性树脂基增强材料的注射成形

热固性复合材料的加工温度范围较窄，受热时发生不可逆的物理及化学变化，因此注射过程顺利进行，加热只应加大分子链的活动和增加其流动性，而不应发生明显的化学变化，也就是说物料在进入型腔以前不应固化。

与直接模压工艺相比，热固性复合材料注射成形具有许多优点。它的成形周期较短、能耗低、制品精度高。一次注射能同时成形多个制品，或一次成形形状复杂的制品，而且

由于成形周期短，易实现自动化生产，大量生产时成本大大降低。其缺点是：不适宜用长纤维增强，一般注射用粒料长度不超过7 mm，虽然有时注射料的纤维长度可达10 mm，但是经过挤出注射后纤维损伤折断，在制品中纤维长度大多在1 mm左右。对模具材质要求高（由于物料对模具磨损较严重，必须选用表面经过硬化处理的合金钢材料来制造模具）。

热固性复合材料注射成形时，物料从料斗输送到一定温度的料筒时，在外部加热，与螺杆旋转推挤而产生热量，与料筒壁、螺杆摩擦生热，加之物料反应放热的作用下，物料呈黏流状态，然后在螺杆的推动下流经喷嘴注入闭合模具中固化成形。物料从进入料筒到固化完，其温度一直在升高（热塑性复合材料在出喷嘴后温度下降）。热固性树脂纤维混合料在加热过程中黏度变化有一个最低值。首先黏度随加热时间的延长而降低，此阶段主要发生的是物理变化。其后黏度随着时间的延长而增大，这时主要发生化学交联。注射成形时必须严格控制各段温度，防止物料在充满模腔以前固化。充模应控制在黏度最低的时候。要求物料保持黏流时间较长，一旦注满模腔即能快速固化。

6.6 增强反应注射成形技术

反应注射成形（Reaction Injection Molding，RIM），也称液体注射成形（LIM），是集聚合和加工为一体的聚合物加工方法。增强反应注射成形的设备与一般注射成形相似，只是由于原料中加入了增强材料，物料的黏度增加，因此，需要增加辅助设备，如在高压计量泵后加高压计量缸；混合头的口径也要相应增大。

RIM的原材料分树脂体系和增强材料两类。生产RRIM的树脂应满足如下要求：必须由两种以上的单体组成；单体在室温条件下能保持稳定，黏度适当，容易用泵输送；单体混合后，能快速固化；固化反应不产生副产物。应用最多的是聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂和环氧树脂。

常用的增强材料有玻璃纤维粉、玻璃纤维和玻璃微珠。为了增加增强材料与树脂的粘接强度，上述增强材料都采用偶联剂进行表面处理。

RRIM成形压力低（0.35～0.7 MPa），反应成形时，无模压应力，产品在模内发热量小；制品收缩率低，尺寸稳定性好，因加有大量填料和增强材料，减少了树脂固化收缩；制品镶嵌件工艺简便；制品表面质量好，玻璃粉和玻璃微珠能提高制品耐磨性和耐热性；生产设备简单，模具费用低，成形周期短，制品生产成本低。

RRIM制品可作汽车保险杠、仪表盘，高强度RRIM制品可以作汽车的结构材料、承载材料。由于其成形周期短，性能可设计，在电绝缘工程、防腐工程、机械仪表工业中代替工程塑料及高分子合金应用。

6.7 蜂窝夹层结构制造技术

蜂窝的强度与选用原材料和蜂窝几何形状有关，根据平面投影几何形状，蜂窝夹芯材料可分为六边形、菱形、矩形、正弦曲线形和有加强带六边形等。在这些蜂窝夹芯材料中，以加强带六边形强度最高，正方形蜂窝次之。由于正六边形蜂窝制造简单，用料省，强度也较高，故应用最广。

夹层结构的蒙皮和夹芯材料种类很多，如果用铝、钛合金作蒙皮和芯材，则称为金属夹层结构；用玻璃钢薄板、木质胶合板和无机复合材料板作蒙皮，用玻璃钢蜂窝、纸蜂窝及泡沫塑料作夹芯材料，则称为非金属材料夹层结构。

生产玻璃钢夹层结构的玻璃布分为面层布和蜂窝布两种：面层布是经过增强处理的中碱和无碱平纹布，其厚度一般为0.1～0.2 mm。为加强蒙皮和蜂窝之间的粘接强度，常在两者之间加一层短切玻璃纤维毡。选用含蜡玻璃布作蜂窝材料，可以防止树脂浸透到玻璃布背面，减少蜂窝块层间的粘接，有利于蜂窝成孔拉伸。生产蜂窝夹层结构的纸，要求有良好的树脂浸润性和足够的抗拉强度。制造蜂窝夹层结构用的树脂分蒙皮用树脂、蜂窝用树脂和蜂窝与蒙皮粘接用树脂。根据夹层结构的使用条件，可分别选用环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、有机硅树脂及聚邻苯二甲酸二丙烯酯等。制造蜂窝胶条时，通常采用环氧树脂、改性酚醛树脂、聚醋酸乙烯酯胶和聚乙烯醇缩丁醛胶等。在这些胶黏剂中，环氧树脂粘接强度高，改性酚醛树脂价格低，故应用较多。聚醋酸乙烯酯胶无毒，价格便宜，可以室温固化，但用此胶制造的蜂条，不能浸聚酯胶液，因为聚酯树脂中的苯乙烯能溶解聚醋酸乙烯，使蜂窝条开胶、破坏。

生产玻璃布夹芯材料时，主要用胶接拉伸法。其工艺过程是先在制造蜂窝芯材的玻璃布上涂胶条，然后重叠粘接成蜂窝叠块，固化后按需要蜂窝高度切成蜂窝条，经拉伸预成形，最后浸胶，固化定型成蜂窝芯材。制造蜂窝夹芯叠块的胶条上胶法，可以采用手工涂胶，也可以使用机械化涂胶。

玻璃布蜂窝夹层结构制造技术分湿法和干法两种。干法成形是先将蜂窝夹芯和面板做好，然后再将它们粘接成夹层结构。为了保证芯材和面板牢固粘接，常在面板上铺一层薄毡（浸过胶），铺上蜂窝，加热加压，使之固化成一体。这种方法制造的夹层结构，蜂芯和面板的粘接强度可提高到3 MPa以上。湿法成形是面板和蜂窝夹芯均处于未固化状态，在模具上一次胶接成形。生产时，先在模具上制好上、下面板，然后将蜂窝条浸胶拉开，放到上、下面板之间，加压（0.01～0.08 MPa）、固化，脱模后修整成产品。

6.8 离心成形工艺

离心成形工艺在复合材料制品生产中，主要是用于制造管材（地埋管），它是将树脂、玻璃纤维和填料按一定比例和方法加入到旋转的模腔内，依靠高速旋转产生的离心力，使物料挤压密实，固化成形。

离心玻璃钢管分为压力管和非压力管两类，其使用压力为0～18MPa。这种管的管径一般为ϕ400～2 500 mm，最大管径可达5 m，以ϕ1 200 mm以上管径经济效果最佳，离心管的长度2～12 m。离心玻璃钢管的优点很多，与普通玻璃钢管和混凝土管相比，它强度高，重量轻，防腐，耐磨（是石棉水泥管的5～10倍），节能，耐久（50年以上）及综合工程造价低，特别是大口径管；与缠绕加纱玻璃钢管相比，其最大特点是刚度大，成本低，管壁可以按其功能设计成多层结构。离心法制管质量稳定，原材料损耗少，其综合成本低于钢管。离心玻璃钢管可埋深15 m，能抗真空及外压。其缺点是内表面不够光滑，水力学特性比较差。

离心玻璃钢管的应用前景十分广阔，其主要应用范围包括：给水及排水工程管、油田注水管、污水管、化工防腐管等。

生产离心管的原材料有树脂、玻璃纤维及填料（粉状和粒状填料）等。应用最广的是不饱和聚酯树脂，可根据使用条件和工艺要求选择树脂牌号和固化剂。增强材料是玻璃纤维及其制品。玻纤制品有连续纤维毡、网格布及单向布等，制造异形断面制品时，可先将玻纤制成预制品，然后放入模内。填料的作用是增加制品的刚度、厚度，降低成本，填料的种类要根据使用要求选择，一般为石英砂、石英粉、辉绿岩粉等。

6.9 纤维缠绕成形

纤维缠绕成形是在控制纤维张力和预定线型的条件下，将连续的纤维粗纱或布带浸渍树脂胶液后，按照一定规律连续地缠绕在相应于制品内腔尺寸的芯模或内衬上，然后在室

温或加热条件下使之固化，制成一定形状的制品。

纤维缠绕成形工艺按其工艺特点，通常分为三种：①干法缠绕成形，将连续的玻璃纤维粗纱浸渍树脂后，在一定的温度下烘干一定时间，除去溶剂，然后络纱制成纱绽，缠绕时将预浸纱带按给定的缠绕规律直接排布于芯模上。②湿法缠绕成形，将连续玻璃纤维粗纱或玻璃布带浸渍树脂后，直接缠绕到芯模或内衬上，然后，再固化成形。③半干法缠绕成形工艺，这种工艺与湿法相比增加了烘干工序，与干法相比，缩短了烘干时间，降低了胶纱烘干程度，可在室温下进行缠绕。这种成形工艺，既除去了溶剂，提高了缠绕速度，又减少了设备，提高了制品质量。

纤维缠绕成形由于纤维是加张力后卷缠的，所以制品中纤维体积含量高，最高可达 80%，使制品强度较高。其比强度高于钛合金。通过改变纤维方向，可制得各向强度相同或相异的制品，便于确保制品质量的稳定性。可制得内表面光滑、质量好的制品。此法生产效率较高，适于大批量生产。

其缺点是制品强度方向性比较明显，层间剪切强度低，对加工设备性能要求较高。

纤维缠绕成形通常适用于制造圆柱体、圆筒体、球体和某些正曲率回转体制品。在国防工业中，可用于制造导弹壳体、火箭发动机壳体、枪炮管等。这些制品大都以高性能纤维为增强材料，树脂基体以环氧树脂居多。而民用工业中则采用价格便宜的无碱玻璃粗纱，基体树脂以不饱和聚酯为主，主要生产管道、容器、储槽等制品，具有轻质、防腐和便于维修等优点。

7　增强塑料成形制品设计

7.1　材料选择

7.1.1　材料选择的基本原则

增强塑料基本组成材料的选择应遵循以下原则。

1）根据制品的使用性能　通常情况增强塑料的强度和刚性是两个主要要求。作为承重构件，应注重材料的强度、刚性、冲击性和耐疲劳性能以及在载荷作用下产生的蠕变。在特殊条件下使用的结构，还应考虑其他性能，如作为耐腐蚀制品，应选耐化学药品性能优越的塑料基材。作为导弹、火箭等的耐烧蚀部件，则选用耐烧蚀、耐高温、热老化性能良好的材料，如酚醛复合材料和特种工程塑料等。

2）根据制备工艺条件要求　增强塑料制品对成形工艺依赖性很强。选材时，不仅要考虑到材料的性能，而且要注重材料成形加工的可行性。

3）根据制品设计性能　在许多情况下，要求制品具有一定或特定的形状或尺寸，以满足安装或有利于受力形式的需求，某些结构中还要布置仪器和装置，要求留有一定空间。选材时，应遵守设计规定，选择最佳材料，使制品既能满足制品设计要求，又能满足使用性能要求。

4）根据使用环境条件需要　在设计结构系统时，应明确该结构所处的环境条件。环境条件包括力学条件，如振动、冲击、加速度等；物理条件，如压力、温度和湿度等；气象条件如风雨、雷电、日光等，以及大气条件，如放射线、风沙等。选材时，应对制品的使用环境、保管、包装、运输等环境做出分析，确保所选材料可正常使用。

5）根据性能和结构重量　增强塑料的性能与重量的比值是衡量材料优劣的一个重要指标。用于运输工具和飞行器的增强塑料，若自身的重量轻，运输效率高，这一点在航空航天领域显得非常重要。

6）根据可靠性、安全性和经济性　选材时应充分考虑到材料本身的可维修性。增强塑料制品损坏或磨损后，最常用的维修方法是胶黏剂粘接技术。在设计中，应设置适当的分离面，使维修的可行性良好，便于拆卸、更换那些已损坏的部件。

7）遵守“一体化”原则　由于增强塑料性能与结构对制造工艺具有很强的依赖关系，选材和设计人员必须系统了解材料各方面的性能，权衡利弊，实行“选材-设计-制造工艺一体化”的原则，才能制造出满足使用性能的产品来。

7.1.2　材料选择的一般程序

开发新产品时选材的基本程序如下。

1）制品的构思　首先进行初步设计，确定制品形状、功能及其与相邻部件的匹配。

2）选材　根据制品工作的环境、使用性能和受力状态，选择适当的材料。由于原材料的性能决定制品的性能，所以，要对现有品种或品级进行筛选，确定选材范围和目标。

3）初步分析设计　利用工程设计和性能计算的方法，确定制品尺寸、壁厚和形状。并根据材料的特点，进行结构设计、制品设计和模具设计。

4）样品试验　按照选用的成形加工方法，将选用材料制备成样品。进行常规的物理和化学测试，将测得的数据作为对比性能数据。另外，再根据制品的实际使用环境条件，对样品进行加速老化试验或模拟试验，将取得的试验数据，作为对比性能数据。

5）重新设计和重新试验　经过样品试验，如发现所选材料不能满足使用要求，还应重复上述过程，重新筛选材料，设计和试验，直到选择出合适的材料为止。

6）确定所选材料　根据样品试验结果和成形加工方法与综合成本，看其是否能满足使用要求，若是能满足使用要求，便可最终确定所选材料。

7）技术文件的编制　根据所选定的材料，编制相关技术文件，如：原材料购置规范、材料改性工艺规程、材料技术规格与要求和工艺规范及检验规范等。

7.1.3　配方设计

配方设计是在选定原材料之后，为进一步满足制品的使用性能，利用塑料基体可配制性强的特点，在充分系统地分析增强塑料材料各组分功能的基础上，充分发挥各组分的功能特性，使之组合成为有机整体的工作。

配方设计的原则和程序与选材大致类似，所不同的是选材是根据制品的应用环境和使用特点及性能，选定材料，而配方设计则是为了更好地发挥这种材料的性能优势，利用改性或添加填料、增强材料、助剂的方法，使材料扬长避短，能最终满足制品的使用要求。

增强塑料是由塑料基体、纤维增强材料、填料和其他助剂组成。

1）塑料基体　塑料基体可分为热固性树脂和热塑性树脂两大类。热固性树脂基体主要包括：酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、有机硅、聚酰亚胺、双马来酰亚胺、丙烯基树脂、呋喃树脂、氨基树脂、脲醛树脂和醇酸树脂等。热固性树脂加工初期为线型高分子，受热软化熔融，在一定的温度、压力和时间范围内，具有良好的流动性，然而随着温度的升高和时间的延长，在活性基团和固化剂的作用下，逐步发生固化交联，由线型结构逐步变成网状体型结构，这一反应为不可逆的。此类树脂基增强材料成形工艺较为复杂，工艺条件也较难控制，不易实现自动化生产，生产效率偏低，但制品强度和刚性、耐热性和耐化学药品性优良，其制品广泛用作结构件，是目前用量最大的增强塑料品种。

热塑性树脂主要包括：通用树脂、通用工程树脂和特种工程树脂等。通用树脂包括：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸树脂等。通用工程树脂主要包括：尼

龙、聚碳酸酯、聚甲醛、热塑性聚酯、聚苯醚和ABS等。特种工程树脂包括：氟树脂、热塑性聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚砜、聚醚醚酮和液晶聚合物等。热塑性树脂属线型高分子结构，其加工性能为可逆性的，形态变化属物理变化。热塑性树脂基体增强塑料及其制品目前多采用注射成形方法加工成形。制品可用作结构部件、功能部件和装饰件等。与热固性树脂基复合材料及其制品性能相比，刚性和强度偏低，尺寸稳定性差，耐热性低，特别是通用树脂和通用工程树脂如不改性很难在工程上应用。而特种工程树脂加工性能不好，也必须加以改性，这类改性树脂制备的增强塑料已较为广泛地应用于工程上，可作为结构部件应用。

基体树脂是增强塑料的主要组成部分，主要起保持增强材料的粘接性和整体性作用，树脂的基本特性也原原本本地带入增强塑料中去。在增强材料中其组分比例通常占20%～80%左右。设计时，主要根据使用环境和性能，以及树脂的基本性能确定组分比例。

2）增强材料　增强材料是复合材料的骨架，其刚性和强度主要来自于增强材料。设计时，应在确保复合材料整体完整性前提下，尽量多添加增强材料，通常配比约占复合材料的20%～80%左右。

常用的增强材料有玻璃纤维、碳纤维、有机聚合物纤维、无机纤维等。

3）偶联剂　主要是用来改善增强材料与基体树脂的界面粘接性，偶联剂在增强塑料材料中所占比例通常为1%～3%左右。

4）填料　填料种类繁多，有碳酸钙、云母、木粉、纸浆、棉布、石棉等。由于填料与树脂浸润性和粘接性能好，可单独添加制成填充性塑料材料，也可与增强纤维一并使用制备增强塑料。与增强纤维一起使用时，其添加比例可占5%～20%左右。

5）其他助剂　加入助剂可改善制品的加工性能和使用性能。如固化剂和固化促进剂可加速热固性树脂的固化或固化完全。稳定剂可提高树脂体系的热、氧、光稳定性，为了制备具有阻燃性能的材料，有时还需加入阻燃剂。助剂种类虽多，但添加量较少，一般在0.1%～2%左右。

增强塑料配方设计必须从产品结构构思开始，考虑制品功能、各部件作用以及成形方法等环节所带来的影响因素，结合实践经验，或对各种配方进行初步试验，获得实际数据，或对现有配方进行筛选和必需的改进，或对试验配方进行改进完善后加以确认。

利用计算机仿真技术进行模拟配方设计，可以模拟各种条件，从中获取众多的理论数据，指导实际配方的配制，这是目前最先进、快捷、经济的配方设计手段，但仿真模拟设计后还必须进行实际配制，制备出样品，进行实际测试，依据测试结果，再进行批量生产。

7.2　设计方法

7.2.1　设计原则

1）充分发挥增强塑料的力学性能，避免或补偿其缺点。

2）充分考虑增强塑料的成形工艺性，如流动性。

3）在保证使用要求的前提下，制品的形状应有利于充模、排气、补缩，同时能适应增强塑料制品的快速固化特性。

4）充分考虑制品在成形后的收缩现象及各向收缩率的差异。

5）制品设计应考虑成形模具的总体结构，特别是抽芯及脱出制品的复杂程度。同时应充分考虑模具零件的形状及其制造工艺，以便使制品具有较好的经济性。

增强塑料设计的主要内容包括制品的形状、尺寸、精度、表面粗糙度、壁厚、斜度、加强筋、支撑面、孔、圆角、螺纹、嵌件等的设置。

7.2.2　设计程序

通常制品设计的一般步骤如下。

1）在设计制品之前，详细了解制品的功能、环境条件和载荷条件。列出增强塑料制品应具备的性能、承载条件（动载荷或静载荷）、环境条件，了解零部件之间的联系和对制品功能的影响。制品功能确定得越准确、越详细，设计考虑的限制因素就越全面，设计出的制品就能较好地满足使用要求。

2）根据制品最终应用环境、受力状态和其他性能要求，进行材料选择。

3）根据制品尺寸、形状、生产数量、制品性能等方面确定成形加工方法。通过分析比较，可选择一种或两种候选材料及其相关的一种或两种成形加工方法。

4）进行初步设计，绘制制品草图。初步设计主要内容为制品的形状、尺寸、壁厚、加强筋、孔的位置等。在初步设计时应考虑制品在成形加工、模具设计和制品参数方面的问题。

5）可以按照初步设计的要求，设计加工模具，按已确定的材料和成形工艺方法制造样品。也可以用其他简便方法制造样品，然后进行各种模拟试验或实际使用条件的试验。样品制造和样品试验通常要进行多次。

6）在大量试验的基础上，综合考虑增强塑料制品的性能、工艺性和经济性等几方面的因素，选择最佳制品设计方案，进行制品设计。绘制正规制品图，并标注塑料牌号等。

7）编制制品设计说明书等技术文件。

7.3　结构设计

7.3.1　结构设计的基本内容

1）满足基本使用性能要求　在结构设计中必须首先满足制品的基本使用性能要求。如导弹和火箭结构件，在确保其基本刚性和强度下，应消除消极载荷，增加有效载荷，以尽可能减轻重量。在结构设计中，首先选用高比模量、比强度的材料，尽量减小制品厚度，以满足其基本使用性能。

2）满足承受载荷　制品承受载荷通常分为静态和动态载荷。在静态载荷作用下，制品结构的质量加速度及其相应惯性力可忽略不计。而动态载荷则会产生较大的加速度和惯性力，使制品结构产生动应力。动载荷分为瞬间作用载荷、冲击载荷和交变载荷。在瞬间作用载荷作用下，结构设计通常设计为具有足够强度和刚性能够抵御破坏和变形。在冲击载荷作用下，除了考虑结构的刚性和强度外，还应考虑由于冲击载荷而引起的结构分层。在交变载荷作用下，结构的疲劳问题突出，应按照疲劳强度和疲劳寿命要求进行结构设计。

3）满足使用环境条件　增强材料对环境条件的影响比较敏感，所以使用环境条件在结构设计中占据重要位置。如光、热、湿度、水分、辐射、霉菌、盐雾、尘沙、冲击、振动、声波、加速度等因素在结构设计中应加以考虑。

4）满足制品尺寸、形状要求　为满足安装需求和使用性能的要求，制品应具有一定的形状和尺寸。结构设计应在制品规定的尺寸和形状内进行有效合理的设计，使其材料结构优化，更能发挥其性能特点。

5）满足结构使用寿命　合理地确定使用寿命是结构设计人员的基本任务之一。过长的使用寿命会使结构强度和刚度的安全裕度太大，结构过于笨重，对多数产品并不适合；使用寿命太短，达不到使用性能，经济性差。因此，给出合理的使用寿命，才能设计出结构合理的制品来。

7.3.2 结构设计的方法

1）均衡对称的铺设法　除了特殊需要外，一般均设计成均衡对称层合板形式，以避免拉-剪、拉-弯耦合变形。均衡对称层合板的特征是：①铺层对中面对称；②若有 $-45°$ 层，则应有 $+45°$ 层与其平衡。此处，$+45°$ 或 $-45°$ 层是指层片上的铺设方向。

2）铺层定向法　在满足受力的情况下，铺层方向数应尽量少，以简化铺层工作量。通常多采用 0°、90°、45°、$-45°$ 四种铺层方向。如果需要设计成准各向同性的层合板，可采用 $[0/45/90/-45]_s$ 或 $[60/0/-60]_s$ 铺层。

3）按照内力方向的铺层取向法　按照内力方向的铺层取向法可分为以下几种情况：对于承受单轴向拉伸或压缩载荷，纤维铺设方向应与载荷方向一致。对于承受双轴向拉伸或压缩载荷，纤维方向按 0°、90°方向铺设。对于承受剪切载荷，纤维方向按 $+45°$、$-45°$ 成对铺设。对于承受拉伸（或压缩）和剪切的复合载荷情况，纤维方向按 0°、90°、$+45°$、$-45°$ 多向铺设。

4）最小比例铺层法　为使增强塑料材料的薄弱环节基体沿各个方向均不受载，要采用 0°、90°、$+45°$、$-45°$ 四种铺层角时，其任一铺层角的铺层，其最小铺层百分比应大于或等于 6%～10%。

5）按顺序铺层法　应使各定向层尽量沿层合板厚度均匀分布，即要使层合板的单层组数尽量得大，或者说，使每一单层数尽量得小，一般不超过四层。这样可以减少两种定向层之间层间分层的可能性；如果层合板中含有 $\pm45°$ 层、0°层和 90°层，应尽量在 $+45°$ 和 $-45°$ 层之间用 0°层或 90°层隔开，以降低层间应力。

6）冲击载荷区设计方法　对于承受集中力冲击区的层合板，应有足够多的纤维铺设在冲击载荷方向，用以承受局部冲击载荷。还要有一定量的 $\pm45°$ 层，以便于载荷扩散。此外，尚需局部加强，以确保足够的强度。对于使用中容易受到外来物冲击的结构，其表面几层纤维应均布于各个方向，例如采用 $[0/90+45/-45]$ 铺层，使相邻层的夹角尽可能地小，目的是防止基体受载和减少层间分层。对于仍不满足抗冲击要求的部位，应局部采用混杂复合材料。

7）边缘集中载荷区的层合板设计法　有两种设计方法，一种是在复合材料基板上增加附加层，另一种是在复合材料基板上镶嵌金属件。

8）连接区设计法　连接区的铺层设计应使与钉载方向成 $\pm45°$ 的铺层百分比大于或等于 40%，与钉载方向一致的铺层百分比应大于 30%，以保证连接区有足够的剪切强度和挤压强度，有利于扩散载荷，减缓孔的应力集中。

9）铺层设计中的其他方法　对于以局部屈曲为临界设计情况的构件，应该把 $\pm45°$ 铺层尽量铺设在远离结构中性层的位置上，即两侧表面上。在结构变厚度区域，铺展数递增或递减形成台阶，要求每个台阶宽度 l 相近，约为 $l>10\Delta t$，其中，Δt 为台阶高度。然后在表面铺设连续覆盖层，以防剥离。在结构开口区应使相邻铺层的夹角最小，以此提高层间强度。开口形状应尽可能采用圆孔，因为它引起的应力集中较小。若必须采用矩形孔，则拐角处要采用半径较大的圆角。另外，在开口时，切断的纤维应尽可能少。在某些情况下可以利用非均衡铺层设计达到所需要的功能。例如，在飞机前掠翼设计中，为了满足空气动力和气动弹性要求，利用非均衡铺层的特点，在气动载荷作用下机器产生扭转变形，使机头处于向下位置，从而改善气动性能。在某些情况下，在结构表面铺设一组或几组 $[45/90/-45°]_s$ 层，可以改进损伤容限，改进稳定性，减少机械加工困难，对胶接接头提供较好的载荷传递。为了减少由于固化应力引起的层合板内微裂纹，相邻铺展之间的夹角应小于 60°，这样可以改善结构的疲劳特性。

7.3.3 结构设计中的注意事项

1）材质的各向异性　增强塑料沿纤维方向比垂直纤维方向的强度和刚度要大许多倍。常常出现这样的情况：承担主要载荷的纤维方向没有破坏，反而其他方向在低应力下发生破坏现象。在增强塑料结构设计中必须注意这一现象。材质的各向异性还表现为：正应力会引起剪应变；剪应力会引起线应变；弯矩会引起扭转变形；扭转会引起弯曲变形。出现这种交叉效应，在结构设计中应高度重视。

2）材料的非均质性　增强塑料是由两种或两种以上独立的物理相组成的。层合结构在宏观上各层之间也是非均质的，并且存在分界面。这种宏观上的非均质性，形成了层合结构的耦合效应。即在小变形情况下，面内的内力会导致弯曲变形，弯曲内力会引起面内变形，而且破坏形式更多、更复杂。这也是结构设计不可忽略的重要因素。

3）较低的层间性能　纤维增强层合板的层间抗剪强度和层间抗拉强度，最高也只能达到基体树脂的抗剪和抗拉强度。在结构设计中要尽量避开这个薄弱环节。

4）线弹性性能　纤维增强塑料的应力-应变曲线直到破坏时几乎仍成线性关系，没有塑性屈服。高应力区会引起纤维断裂，进而引发邻近区域纤维的断裂，造成结构破坏。

5）材料特性的分散性　增强塑料的分散性很大程度上是由于纤维性能的离散性带来的。同一类但不同批次、不同生产厂家的纤维，性能也不相同。所以在结构设计中对选用的材料体系应做充分的试验测量，以保证设计的可靠性。

7.4 样模设计及实验

确定工艺模型时，比较方便的办法是将制造工艺过程分解为不同的方面，将主模型分解为一系列子模型，分别描述工艺过程的相应各个方面。工艺模型一般由下述四个子模型构成：①热化学模型给出瞬时局部温度、黏度以及热固件基体的固化度，或热塑性基体的结晶度；②流动模型给出树脂流动、纤维和树脂分布、致密度以及热塑性树脂基体的固结度和黏合度；③应力模型给出残余应力和残余应变；④孔隙模型确定孔隙尺寸。

建立热化学、应力和孔隙模型是比较简单的。模拟树脂流动、致密和固结过程则比较困难。用分析模型确定工艺条件的过程是预先选定一组工艺条件，用模型计算出复合材料内的一些变量，再与要求进行比较，反复进行多次，直到选择的这组工艺条件满足下述条件为止。对热固性基体复合材料：①材料内部的温度不超过在固化期间预定的数值；②在固化结束时，树脂含量必须是均匀的、并具有要求的数值；③材料必须固化均匀、完全；④固化后复合材料孔隙率必须最小；⑤固化后的复合材料必须具有要求的热性能和力学性能；⑥固化时间必须短。

对于热塑性增强塑料：①束纱必须被树脂完全浸渍；②各预浸层必须完全密切接触；③各预浸层之间必须达到完全黏结；④在整个材料内必须具有要求的结晶度。

8 增强塑料成形过程控制

8.1 增强塑料成形原料的工艺性能

8.1.1 基体树脂材料

（1）热固性树脂

1）不饱和聚酯树脂　不饱和聚酯是不饱和二元酸（或酸酐）或它们与饱和二元酸（或酸酐）组成的混合酸与多元醇缩聚而成的，具有酯键及不饱和双键的线型高分子化合物。在缩聚反应结束后，趁热加入一定量的乙烯基单体，配成黏稠的液体，这样的聚合物溶液称之为不饱和聚酯树脂。

不饱和聚酯树脂的相对密度在1.11~1.20左右，固化时体积收缩率较大。绝大多数不饱和聚酯树脂的热变形温度都在50~60℃，一些耐热性好的树脂则可达120℃。线胀系数为(130~150) $\times 10^{-6}$℃$^{-1}$。不饱和聚酯树脂具有较高的抗拉、抗弯、抗压等强度。耐水、耐稀酸、稀碱的性能较好，耐有机溶剂的性能差，同时，树脂的耐化学腐蚀性能随着其化学结构和几何形状的不同，可以有很大的差异。不饱和聚酯树脂的介电性能良好。

国内外用作复合材料基体的不饱和聚酯（树脂）基本上是邻苯二甲酸型（简称邻苯型）、间苯二甲酸型（简称间苯型）、双酚A型和乙烯基酯型、卤代不饱和聚酯树脂等。

不饱和聚酯树脂的品种牌号很多。从产品性能来分，用于增强塑料的有下述类型。

① 通用型树脂　主要是邻苯型不饱和聚酯树脂，也包括部分间苯型不饱和聚酯树脂，它们大多用于手糊玻璃纤维增强塑料制品。

② 耐热型树脂　耐热型树脂的热变形温度应不小于110℃，在较高温度下具有高的强度保留率。

③ 耐化学型树脂　这类树脂具有优异的耐腐蚀性能和耐水性能，商品树脂主要有双酚A型不饱和聚酯树脂、乙烯基树脂、间苯型不饱和聚酯树脂和卤代聚酯树脂等。

④ 阻燃型树脂　合成时使用一种能产生阻燃（自熄）的成分，例如使用四溴苯酐、海特酸酐（HET酸酐）取代苯酐合成树脂。

⑤ 耐气候型树脂　这类树脂使用新戊二醇及甲基丙烯酸酯类交联单体，并添加紫外线吸收剂，提高了树脂的耐气候性和光稳定性。

⑥ 高强型树脂　这类树脂具有高的强度和坚韧性，主要用于纤维缠绕工艺制备的复合材料。

⑦ 胶衣树脂　用于复合材料的胶衣层，以提高制品的外观、质量和使用寿命。按照使用要求，胶衣树脂主要分为通用型胶衣、耐化学腐蚀胶衣、光稳定型胶衣、食品容器用的胶衣。

⑧ SMC或BMC专用树脂　这类树脂黏度低、增稠快、活性高、能快速固化等特点。在加入引发剂、增稠剂后的几个月存放期内性能稳定，且在使用时能快速固化。

⑨ 其他类型树脂　这是近年来的新品种，如注射、RTM、拉挤等成形工艺专用树脂。

不饱和聚酯成形时，加入填料和色料，并加入适量引发剂（如有机过氧化物）使其发生固化反应。在高温固化时，树脂逐渐由稠液体转为稀薄液体、软性凝胶、脆性固体、硬性固体。固化反应受引发剂的种类、用量以及成形温度的控制。若加入促进剂，则固化反应可在常温下进行。

2）环氧树脂　环氧树脂是泛指分子中含有两个或两个以上环氧基团的有机高分子化合物，除个别外，它们的相对分子质量都不高。环氧基团可以位于分子链的末端、中间或呈环状结构。由于分子结构中含有活泼的环氧基团，使它们可与多种类型的固化剂发生交联反应而形成不溶、不熔的具有网状结构的高聚物。环氧树脂的性能和特性如下。

① 形式多样　各种树脂、固化剂、改性剂体系几乎可以适应各种应用的要求，其范围可以从极低的黏度到高熔点固体。

② 固化方便　选用不同的固化剂，环氧树脂体系可以在0~180℃温度范围内固化。

③ 黏附力强　环氧树脂分子链中固有的极性羟基和醚键的存在，使其对多种物质具有很高的黏附力。环氧树脂固化时的收缩性低，产生的内应力小，这也有助于提高黏附强度。

④ 收缩性低　环氧树脂和所用的固化剂的反应是通过直接加成反应或树脂分子中环氧基的开环聚合反应来进行的，没有水或其他挥发性副产物放出。和不饱和聚酯树脂、酚醛树脂相比，在固化过程中显示出很低的收缩性（小于2%）。

⑤ 力学性能　固化后的环氧树脂体系具有优良的力学性能。

⑥ 电性能　固化后的环氧树脂体系是一种具有高介电性能、耐表面漏电、耐电弧的优良绝缘材料。

⑦ 化学稳定性　通常，固化后的环氧树脂体系具有优良的耐碱性、耐酸性和耐溶剂性。像固化环氧体系的其他性能一样，化学稳定性也取决于所选用的树脂和固化剂。适当地选用环氧树脂和固化剂，可以使其具有特殊的化学稳定性能。

⑧ 尺寸稳定性　环氧树脂体系具有突出的尺寸稳定性和耐久性。

⑨ 耐霉菌　固化的环氧树脂体系耐大多数霉菌，可以在苛刻的热带条件下使用。

根据分子结构，环氧树脂大体上可分为五大类：缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、缩水甘油胺类环氧树脂、线型脂肪族类环氧树脂、脂环族类环氧树脂。增强塑料上使用量最大的环氧树脂品种是缩水甘油醚类环氧树脂，而其中又以二酚基丙烷型环氧树脂（简称双酚A型环氧树脂）为主。其次是缩水甘油胺类环氧树脂。

3）酚醛树脂　酚醛树脂的合成和固化过程遵循体型缩聚反应的规律。控制不同的合成条件（如酚和醛的比例，所用催化剂的类型等），可以得到两类不同的酚醛树脂：一类称为热固性酚醛树脂，它是一种含有可进一步反应的羟甲基活性基团的树脂，如果合成不加控制，则会使体型缩聚反应一直进行至形成不熔、不溶的具有三向网络结构的固化树脂，因此这类树脂又称为一阶树脂；另一类称为热塑性酚醛树脂，它是线型树脂，在合成过程中不会形成三向网络结构，在进一步的固化过程中必须加入固化剂，这类树脂又称为二阶树脂。这两类树脂的合成和固化原理并不相同，树脂的分子结构也不同。

酚醛树脂作为增强塑料，主要用于层压增强塑料，成形分预浸和层压两步。首先将树脂的水溶液或醇溶液涂浸在增强物上，由于溶剂水和醇不参与固化反应，必须在成形过程中排除，因此要控制其固化反应逐出溶剂和部分固化反应的副产物；然后对这种预浸物采用高压成形。

水溶性树脂与醇溶性树脂相比较，前者为碱催化生成，相对分子质量偏低，黏度不大，浸渍时易渗入底材内部，同时对纤维性底材具有较好的润湿作用，制品的抗湿性较好；醇溶性树脂为氨水催化生成，相对分子质量和黏度都较大，浸渍时比较困难，制品的抗湿性较差，但韧性和电绝缘性能都较高，且成本低，制品强度高，耐化学腐蚀性好，耐热性好。

酚醛树脂的优点是成本低、制品强度高、抗湿和抗化学腐蚀性好、耐热性较好。缺点是制品颜色较深、需要预浸和高压成形。

4）呋喃树脂　由糠醛或糠醇本身进行均聚或与其他单体进行共缩聚而得到的缩聚产物，习惯上称为呋喃树脂。这类树脂的品种很多，其中以糠醛苯酚树脂、糠醛丙酮树脂及糠醇树脂较为重要。糠醛可与苯酚缩聚生成热固性糠醛苯酚，糠醛苯酚树脂的主要特点是在给定的固化速度时有较长的流动时间，这一工艺性使它适宜用作模塑料。用糠醛苯酚树脂制备的压塑粉特别适于压制形状比较复杂或较大的制品。模压制品的耐热性比酚醛树脂好，使用温度可以提高10~20℃，尺寸稳定性、电性能也较好。糠醛与丙酮在碱性条件下进行缩合反应形成糠酮单体，可与甲醛在酸性条件下

进一步缩聚，使糠酮单体分子间以次甲基键连接起来，形成糠醛丙酮树脂。糠醇在酸性条件下很容易缩聚成糠醇树脂。

未固化的呋喃树脂与许多热塑性和热固性树脂有很好的混溶性能，因此可与环氧树脂或酚醛树脂混合来加以改性。固化后的呋喃树脂耐强酸（强氧化性的硝酸和硫酸除外）、强碱和有机溶剂的侵蚀，在高温下仍很稳定。呋喃树脂主要用作各种耐化学腐蚀和耐高温材料。可用来制备防腐蚀的胶泥，用作化工设备衬里或其他耐腐蚀材料。呋喃玻璃纤维增强复合材料的耐热性比一般的酚醛玻璃纤维增强复合材料高，通常可在 150℃左右长期使用。将呋喃树脂与环氧树脂或酚醛树脂混合使用，可改进呋喃玻璃纤维增强复合材料的力学性能以及制备时的工艺性能。这类复合材料已广泛用来制备化工反应器的搅拌装置、储槽及管道等化工设备。

5）聚丁二烯树脂　聚丁二烯树脂是一种分子量不高的液体，又称为 1，2-聚丁二烯树脂。这种树脂的大分子链上具有很多乙烯基侧链，所以，在游离基引发剂存在下，可进一步交联成三向网络结构的体型高聚物。

1，2-聚丁二烯树脂可由丁二烯在烷基锂、碱金属（常用金属钠）或可溶性碱金属复合物（如钠-萘体系）引发剂引发下，按阴离子型聚合历程合成。

1，2-聚丁二烯树脂大分子链完全由碳氢组成，因此树脂固化后有优良的电性能，弯曲强度较好，耐水性优良。

6）有机硅树脂　在有机硅聚合物中，具有实用价值和得到广泛应用的主要是由有机硅单体（如有机卤硅烷）经水解缩聚而成的主链结构为硅氧键的高分子有机硅化合物。这种主链由硅氧键构成，侧链通过硅原子与有机基团相连的聚合物，称为聚有机硅氧烷。

有机硅树脂的性能如下。

① 热稳定性　有机硅树脂的 Si—O 键有较高的键能（363 kJ/mol），所以比较稳定，耐热性和耐高温性能均很高。一般说来其热稳定性范围可达 200～250℃，特殊类型的树脂可以更高一些。

② 力学性能　有机硅树脂固化后的力学性能不高，若在大分子主链上引进氯代苯基，可提高力学性能。有机硅树脂玻璃纤维层压板的层间粘接强度较差，受热时抗弯强度有较大幅度的下降。若在主链中引人亚苯基，可提高刚性、强度及使用温度。

③ 电性能　有机硅树脂具有优良的电绝缘性能，它的击穿强度、耐高压电弧及电火花性能均较优异。受电弧及电火花作用时，树脂即使裂解而除去有机基团，表面剩下的二氧化硅同样具有良好的介电性能。

④ 憎水性　有机硅树脂的吸水性很低，水珠在其表面只能滚落而不能润湿。因此，在潮湿的环境条件下，有机硅树脂玻璃纤维增强复合材料仍能保持优良的性能。

⑤ 耐腐蚀性能　有机硅树脂玻璃纤维增强复合材料可耐浓度（质量）10%～30%硫酸、10%盐酸、10%～15%氢氧化钠、2%碳酸钠及 3%过氧化氢。醇类、脂肪烃和润滑油对它的影响较小，但耐浓硫酸及某些溶剂（如四氯化碳、丙酮和甲苯）的能力较差。通常用于增强塑料的有机硅树脂为溶液型，固化时有挥发性物质出来。成形时也需预浸和高压，且固化时间较长。这类树脂常用于制品电绝缘性能、强度和耐热性要求高的场合，成本也较高。

7）三聚氰胺甲醛树脂　三聚氰胺甲醛树脂是由三聚氰胺和甲醛缩聚而成的热固性树脂。三聚氰胺甲醛树脂在成形时要放出挥发性物质，因此也必须经过预浸。这类树脂具有优越的抗电弧性、上色范围广、硬度高、耐磨性好、耐热性高等优点。用玻璃纤维增强的三聚氰胺甲醛层压板具有高的力学性能、优良的耐热性和电绝缘性及自熄性。

（2）热塑性树脂

1）聚酰胺树脂　聚酰胺又名尼龙（nylon），主链上含有许多重复酰胺基团的一大类线型聚合物，品种很多。两种主要类型为尼龙 6 和尼龙 66，其他还有尼龙 46、610、612、1212、11 和尼龙 12。聚酰胺分子链中的酰胺基团可以相互作用形成氢键，使聚合物有较高的结晶度和熔点。各种聚酰胺的熔点随着高分子主链上酰胺基团的浓度和间距而变化，熔点相差较大，约在 140～280℃之间。聚酰胺的熔点虽较高，但其热变形温度都较低，长期使用温度低于 80℃。然而，聚酰胺树脂用玻璃纤维增强后其热变形温度会明显提高，线胀系数也会降低很多。

尼龙具有摩擦系数低、介电性好、抗疲劳性优异等特点，具有较高的抗张强度、优良的冲击韧度及耐磨性。聚酰胺分子中含有的酰胺基团极性大，故吸水率较高，电绝缘性能较差。采用玻璃纤维增强后，虽不能保证明显降低吸湿性，但可以明显改善使用性能。弹性模量的增加和蠕变性能的改善，能大大提高聚酰胺吸湿时的尺寸稳定性。聚酰胺对大多数化学试剂具有良好的稳定性，耐油性较好（如植物油、动物油及矿物油），对碱的稳定性亦较好，但不耐极性溶剂，如苯酚、甲酚等。由于含有活性的酰胺基团，较易与玻璃纤维表面处理剂硅烷发生偶联作用。增强尼龙在工程塑料制品中，已名列首位。目前已成功地用于制造螺旋桨、飞机上的滑轮、蒸汽往复泵的气缸套等。此外，还可用它代替铜质阀杆螺母等。

2）聚烯烃树脂　聚烯烃树脂是一类发展最快、品种最多、产量最大的热塑性树脂，主要品种有聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等。

① 聚氯乙烯　聚氯乙烯在工业上是由氯乙烯通过自由基型加聚反应而得。工业聚氯乙烯树脂主要是非晶态结构。硬质聚氯乙烯（未添加增塑剂）具有良好的力学性能、耐候性和耐燃性，可以单独用作结构材料。硬质聚氯乙烯可用增强材料（如玻璃纤维）进行增强，增强后聚氯乙烯强度与刚度可增加数倍，但热变形温度无显著提高。聚氯乙烯有较高的化学稳定性，除了浓硫酸（含量超过 90%）和 50%以上的浓硝酸以外，聚氯乙烯耐酸、碱的性能良好，并耐大多数油类、脂肪和醇类的侵蚀，但不耐芳烃类、酮类、酯类的侵蚀。环己酮、四氢呋喃、二氯乙烷和硝基苯则是它的溶剂。聚氯乙烯在室温下是稳定的，但温度超过 100℃开始分解释放出氯化氢，使聚合物颜色变深，为了改善其热稳定性，在进一步加工过程中都要加入稳定剂。

② 聚乙烯　聚乙烯是聚烯烃树脂中发展最为迅速的一种树脂，制造方法有高压法、中压法、低压法等。聚乙烯的分子结构简单，具有良好的结晶性，使聚乙烯的溶解性能降低，但提高了聚合物的力学强度和硬度。低压法聚乙烯软化点在 120℃以上，使用温度可达 80～100℃，但此时不能承受载荷。其耐寒性良好，摩擦性能良好，化学稳定性高。吸水性极小，并且有突出的电绝缘性能和良好的耐辐射性。其缺点是力学强度不高，热变形温度很低，故不能承受较高的载荷。用玻璃纤维增强聚乙烯可使力学性能和热性能有很大提高，通常用 20%～25%的玻璃纤维增强聚乙烯。

③ 聚丙烯　聚丙烯的特点是结晶度很高，密度小（约为 0.90～0.91 g/cm³），熔点在 170～175℃范围内，相对分子质量一般在 15～70 万之间，与其他聚烯烃相比，聚丙烯相对分子质量的分布较宽。聚丙烯的强度和刚性均超过聚乙烯，尤其具有突出的耐弯曲疲劳性能。缺点是蠕变比聚酰胺和聚氯乙烯要大得多。耐热性较好，热变形温度为 90～105℃。聚丙烯为非极性高聚物，有优良的电绝缘性能。此外，它还有良好的化学稳定性，聚丙烯几乎不吸水，除对强氧化性的酸（发烟硫酸、发烟硝酸）外，几乎都很稳定，耐碱性也很突出。由于聚丙烯大分子链中的叔碳原子对氧的侵

蚀非常敏感，在光、热和空气中的氧作用下容易老化，一般常将抗氧剂与紫外线稳定剂并用使之起到协同效应，以抑制老化过程。用玻璃纤维增强的聚丙烯，其力学性能有很大的提高，热变形温度、尺寸稳定性及低温冲击性能和老化性能亦有所提高。

④ 聚苯乙烯　聚苯乙烯的相对密度为1.05～1.07，为无定形结构，玻璃化温度为80℃左右，最高使用温度仅为60～75℃。聚苯乙烯具有优良的电性能，有很高的体积电阻、表面电阻和极低的介电损耗（0.000 01～0.000 03），且这些性能随着温度、湿度仅有微小的变化。它的吸水性极小（在水中浸泡300 h以上，吸水率仅为0.05%），可以耐许多矿物油、有机酸、低级醇和脂肪烃。但受许多芳烃和氯代烃类的侵蚀而溶胀或溶解。聚苯乙烯具有良好的透明性，其透明度可达88%～92%。由于分子中含有苯环，可使α位的C—H键活化而容易氧化，长时间在空气中会老化而产生龟裂。聚苯乙烯用玻璃纤维增强后，最突出的性能改善是提高低温冲击韧度。

3）聚甲醛树脂　聚甲醛以均聚物和共聚物的形式存在。具有优异的综合性能。

聚甲醛的力学性能相当好，具有较高的强度和弹性模量，摩擦系数小，耐磨性能好，玻璃纤维增强可以进一步提高强度和硬度。聚甲醛还具有高度抗蠕变和应力松弛的能力。聚甲醛尺寸稳定性好，吸水率很小，所以吸水率对其力学性能的影响可以不予考虑。聚甲醛有较好的介电性能，在很宽的频率和温度范围内，它的介电常数和介质损耗角正切值变化很小。聚甲醛的耐热性较差，在成形温度下易降解放出甲醛，一般在造粒时加入稳定剂。若不受力，聚甲醛可在140℃下短期使用，其长期使用温度为85℃。聚甲醛耐气候性较差，经大气老化后，一般性能均有所下降。但它的化学稳定性非常优越，特别是对有机溶剂，其尺寸变化和力学性能的降低都很少。但对强酸和强氧化剂如硝酸、硫酸等耐蚀性很差。这类树脂具有一定的化学惰性，难与玻璃纤维结合，成形前用硅烷偶联剂进行表面处理，再加入异氰酸盐类，可大大提高聚甲醛的力学性能。它已被广泛地用来代替有色金属和合金。因它有良好的减磨、耐磨性，在汽车、机械制造和电气工业中，用作传动零件。利用碳纤维增强聚甲醛经表面处理后，可利用其导电、耐磨性制成磁带，录音机的飞轮轴承等。

4）聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）树脂　PET的熔点在260℃左右，对水和一般氧化剂水溶液是稳定的，在一般浓度酸、碱溶液中，室温下较稳定，在大于50℃时有明显的腐蚀作用。它在室温条件下可溶于氟代和氯代醋酸和酚类，但不溶于脂肪烃。值得指出的是PET树脂耐光化学的降解性能、耐气候性以及耐辐射性能都十分优良。通过玻璃纤维、滑石粉、云母等增强材料来提高性能很有效，增强后的PET树脂在应力作用下的变形极小，在长时间负荷作用下的蠕变特性也极为优异，耐疲劳性也极好。玻璃纤维增强PET的抗拉强度、抗弯强度、抗弯弹性模量等均是热塑性塑料中最高的；其耐疲劳性优异，有很高的耐热性及优良的耐老化性和电绝缘性能。但它在高温条件下与水接触易水解使力学性能下降。主要用于电气绝缘制品，尤其是高温或力学强度要求较高条件下使用的制品。此外，PET还具有瞬时耐高温特性，用它制造带有金属嵌件、导线的电器零件或印刷线路板，进行焊锡时不易熔化或变形。

5）聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）树脂　PBT树脂的特点是流动性好，便于注射成形。与其他增强塑料相比，增强PET的密度大、冲击强度低；增强尼龙容易吸水而导致力学性能下降；增强聚甲醛密度大，力学强度、耐热性、电绝缘性均不如它；增强聚碳酸酯的耐磨性、耐热性、耐化学药品性不如PBT好。因此增强PBT被称为优秀的工程塑料。

6）聚碳酸酯（PC）树脂　聚碳酸酯是一种综合性能优良的热塑性塑料，具有良好的力学性能、电性能以及耐寒性、耐热性、透明性、耐蠕变性、尺寸稳定性及自熄性等优点，尤其是具有极好的抗冲击性能。聚碳酸酯的相对密度为1.20，熔点为220～230℃，可溶于二氯甲烷、间甲酚、环己酮和二甲基甲酰胺等，在乙酸乙酯、四氢呋喃和苯中溶胀。力学性能十分优良，注射模塑材料的冲击韧度大于20 kJ/m²，断裂伸长率为60%，弯曲弹性模量2.2～2.5 GPa。热变形温度达到130～140℃，具有良好的耐寒性，脆化温度为－100℃。它的吸水率很低，在较广的温度范围和潮湿条件下，仍具有较好的介电性能。但是PC耐应力开裂性和耐药品性差，经玻璃纤维增强后，改进耐应力开裂性效果最佳，但透明性和韧性会下降。成形前要严格进行干燥，控制含水量，防止成形温度下的水降解作用。其制品目前多用作力学和电气零件，近年来在航空工业领域的应用有很大发展。聚碳酸酯还能与其他聚合物如ABS进行共混改性。

7）聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂（ABS树脂）　ABS树脂是由丙烯腈（A）、丁二烯（B）、苯乙烯（S）三种单体共聚而成的三元共聚物。兼有三种组分的特性，使其成为坚韧、质硬、刚性的材料，三种组分的配比改变会直接影响其性能。一般情况下，三种组分的配比是：丙烯腈25%～30%，丁二烯25%～30%，苯乙烯40%～50%。

ABS树脂的吸水率较低，试样在室温下浸置水中1年吸水率不超过1%，而物理性能没有变化。温度、湿度对ABS树脂的电性能影响很小，且在较大的频率变化范围内亦很稳定。ABS树脂的缺点是耐热性不够高，按不同类型的ABS树脂和所加的载荷，热变形温度从65～124℃不等。ABS树脂也被广泛地用玻璃纤维增强。纤维含量一般在20%～30%。纤维增强的ABS树脂，热变形温度提高不大，当纤维含量为20%时，约比原树脂高10℃左右，但此时刚性有明显提高，制品的尺寸稳定性好，易保持原有的形状。

8）聚苯乙烯-丙烯腈树脂（SAN或AS树脂）　SAN树脂是微黄色固体。它比聚苯乙烯有更高的冲击韧度和优良的耐热性、耐油性及耐化学腐蚀性。对引起聚苯乙烯应力开裂的烃类有良好的耐久性。它的拉伸弹性模量较高。SAN树脂经玻璃纤维增强，其性能有显著提高。

9）改性聚苯醚树脂　聚苯醚有很高的热变形温度和优良的电绝缘性，但因其熔融黏度大而难于成形，且易产生应力开裂。与苯乙烯类树脂共混改性后，可改善成形性能，降低材料价格，而电绝缘性能不变。但改性后聚苯醚的热变形温度和力学强度下降。用玻璃纤维进行增强，则物理力学性能明显提高，可作为高温载荷零件。它的体积电阻非常高，介电常数、介质损耗角正切值在工程塑料中最小，且不受温度、湿度、频率的影响，因而被用作各种耐热性电绝缘零件。它还具有优异的耐热水性，可制作热的给排水装置和医疗高温消毒用具。

10）聚苯硫醚树脂　聚苯硫醚的特点是耐高温、阻燃性和耐腐蚀性好，但黏度高且性脆，为成形带来困难。它与无机物的亲和性较好，用碳纤维增强可制得目前在热塑性塑料中刚性和耐热性最高的材料，作为耐热、耐腐蚀、高刚度增强塑料，可取代锌铜合金及不锈钢，用于仪器仪表工业及化工设备零件，耐热耐磨制品、尺寸稳定的机械制品等。

11）氟树脂　氟树脂是一类由乙烯分子中氢原子被氟原子取代的衍生物合成的聚合物。分子结构中由于有C—F键，碳链外又有氟原子形成的空间屏蔽效应，故其具有优异的化学稳定性、耐热性、介电性、耐老化性和自润滑性等。主要的品种有聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯和聚氟乙烯等。

聚四氟乙烯能在 - 250 ~ 260℃长期连续使用，它不溶解或溶胀于任何已知的溶剂，即使在高温下，王水对它也不起作用。它还具有极低的静摩擦系数以及优异的润滑性、阻燃性和耐大气老化性能等。聚三氟氯乙烯长期使用的温度范围低于聚四氟乙烯，为 - 200 ~ 200℃，但具有较高的硬度、较低的渗透性和良好的耐蠕变性，并且更容易成形加工。聚偏氟乙烯长期使用温度范围为 - 40 ~ 150℃，其抗拉强度、抗压强度都比聚四氟乙烯高得多，是氟树脂中韧性最好的一种，并且可用一般热塑性塑料的加工方法进行加工成形。聚氟乙烯最高使用温度为 120℃，在氟树脂中有最高的抗拉强度、最低的气体透过系数和极优异的耐气候性，在大气中使用寿命长达 25 年，是一种极优的耐老化材料。表面敷贴有聚氟乙烯薄膜的玻璃纤维增强复合材料可大大提高室外使用寿命。

8.1.2　增强材料

增强塑料的性能除树脂外，还直接受到增强材料的影响，因此，对增强材料介绍如下。

1）玻璃纤维　将玻璃加热熔融拉成丝，即为玻璃纤维。玻璃纤维是塑料中使用最广泛的增强材料。纤维的粗细用支数来表示，是指 1 g 质量的单丝所具有的长度（m），用于增强塑料的玻璃纤维有 40 支、80 支、160 支三种。玻璃纤维按其直径大小可分为四类：单丝直径在 20 μm 以上者为初级玻璃纤维，在 10 ~ 20 μm 之间为中级玻璃纤维，在 3 ~ 9 μm 之间为高级玻璃纤维，在 3 μm 以下为超级玻璃纤维。纤维按长短分为连续玻璃纤维、定长玻璃纤维（300 ~ 500 mm）和玻璃棉（150 mm 以下）。按化学成分分为无碱、中碱、高碱、高强、高弹等几种。玻璃纤维可以进一步纺成纱，制成各种玻璃纤维织物。

玻璃纤维的主要成分是铝硼硅酸盐和钙钠硅酸盐两种。前者称为无碱或低碱玻璃纤维（又称为 E-玻璃纤维）；后者称为中碱或高碱玻璃纤维（又称为 A-玻璃纤维）。大多数短玻璃纤维是由 E-玻璃制成的，无碱玻璃纤维，其碱性氧化物含量小于 1%，它具有优良的化学稳定性、电绝缘性和力学性能，主要用于增强塑料、电器绝缘材料、橡胶增强材料等。碱性氧化物含量为 2% ~ 7%称为低碱玻璃纤维。中碱玻璃纤维的碱金属氧化物含量为 8% ~ 12%左右，其耐水性差，不宜作电绝缘材料，但其化学稳定性较好，材料来源丰富而价格便宜，可用作力学强度要求不高的一般增强塑料结构件。高碱玻璃纤维，碱金属氧化物含量为 13% ~ 15%左右，它的力学强度、化学稳定性、电绝缘性都较差，主要用作保温、防水、防潮材料。若在配方中加入特种氧化物，可赋予玻璃纤维特殊性能，如由纯镁铝硅三元组成的高强度玻璃（S-玻璃）纤维；由镁铝硅系组成的高弹性模量玻璃（M-玻璃）纤维，S-玻璃和 M-玻璃是高强度增强成分（比 E-玻璃高 30%），通常呈长纤维形式存在。此外还有耐高温玻璃纤维、低介电常数玻璃纤维、抗红外线玻璃纤维、光学玻璃纤维、导电玻璃纤维等。

玻璃纤维的相对密度为 2.5 ~ 2.7，小于金属。这对增强塑料应用于飞机、卫星等作宇航，空载工业的零部件创造了条件。

玻璃纤维具有很高的抗张强度，其数值与纤维的直径及长度、化学成分、杂质含量、制造方法及条件、表面处理等因素有关。粗而长的玻璃纤维中因存在着许多细微裂纹和缺陷，受力时产生应力集中，导致强度下降。

玻璃纤维有优良的尺寸稳定性，但其断裂伸长率不高，一般为 3%，弹性模量比其他有机纤维高而比金属低，这就影响了增强塑料的刚性，同时，玻璃纤维易脆不耐磨，对人皮肤有刺激性。

玻璃纤维的耐热性较好，当升温至 300℃以上，则强度下降；在 370℃时，强度下降 50%；在高温下会软化和硫化，但不会燃烧和冒烟。

一般玻璃纤维不吸湿，即使在潮湿条件下也不会膨胀、伸长、分解或发生化学变化，也不会腐烂和发霉，除氢氟酸、强碱和热的浓磷酸外，能耐所有的有机溶剂及很多酸，但玻璃纤维的抗碱性差。

玻璃纤维有良好的电绝缘性能，其介电损耗角正切值较小，介电常数低，被广泛用于机电工业。

2）碳纤维　碳纤维的强度和弹性模量都很高，主要用在航天方面，碳纤维是由黏胶纤维、聚丙烯腈、木质素、聚乙烯醇、特种沥青等原材料经 200 ~ 300℃的低温氧化，800 ~ 1 600℃的高温碳化以及 2500 ~ 300℃的石墨化过程，经分子定向而制成的。短切碳纤维和经过表面处理的碳纤维主要有聚丙烯腈（PAN）基碳纤维和沥青基碳纤维两种。PAN 型碳纤维增强的复合材料在力学性能上明显优于沥青型碳纤维，但沥青基碳纤维比 PAN 基碳纤维成本低，可以在一些要求导电而不要求极限力学性能的情况下使用。碳纤维单丝可制作粗纱、短切纤维带及其织物，进一步与树脂胶接可成形增强塑料制品。与玻璃纤维相比，碳纤维具有更高的强度和模量、更低的密度、优异的导热性和导电性，但成本也很高。此外，它们还有良好的耐化学腐蚀性和自润滑性。在制备具有特殊性能的复合材料时，碳纤维的低密度和高力学性能体现了很大的灵活性。由于碳纤维具有高导电性，所以碳纤维特别适合制造电磁屏蔽设备部件。碳纤维极好的导热性有助于提高复合材料部件耐内部热积累疲劳的能力。

3）硼纤维　硼纤维是由钨丝作为芯线，通过硼的热气炉，将氯化硼和氢加热至 1 160℃，使硼沉淀于钨丝表面而成的；纤维直径为 40 ~ 120 μm，成本昂贵。硼纤维的弹性模量比玻璃纤维大 5 倍，硬度与金刚石相当。其缺点是直径较粗，延伸率不好。由硼纤维所制得的增强塑料可用于航空工业的发动机叶片、飞机的机翼以及宇航的烧蚀材料及其他结构材料。

4）碳化硼纤维　碳化硼纤维与碳化硅纤维也类似于硼纤维，采用化学沉积法制得。前者密度小、强度高、弹性模量大、耐热性好，用于尖端技术；后者热稳定性优于硼纤维，也用于航空飞行等尖端技术部门中。

5）晶须　晶须为单晶类纤维增强材料，其纤维极细，直径在 1 ~ 30 μm。这类纤维除强度高外，还具有玻璃纤维的延伸率和硼纤维的弹性模量。目前已生产的有氧化铝、碳化硅、氧化硅等晶须。

6）石棉纤维　石棉纤维是一种天然结晶质无机纤维的总称，它耐热、耐磨、耐酸、吸湿性小、稳定性好、摩擦因数小，但不易被树脂浸渍。其中，温石棉（蛇纹石棉）有优良的可纺性和较大的抗张强度，可用于热塑性塑料。因其含结晶水较多（约 14%），所以由它制成的增强塑料，在外界升温很快时内层温度却不会发生陡变，这一特性在国防和航空上均有重要的使用价值和意义。蓝石棉（斜方角门石棉）耐酸碱性好、电绝缘性能优越而被用作耐化学腐蚀用器材及电气绝缘器材；而青石棉则因其强度和化学稳定性较好被广泛用作化工设备。

7）芳纶　美国杜邦公司 1972 年以商品名 Kevlar 推出芳纶后，一直垄断了约 20 年的世界市场，20 世纪 80 年代末荷兰 AKZO 公司、日本帝人公司、中国和俄罗斯也有少量生产。

以高强度、高模量而著称的 Kevlar 纤维，其单丝抗拉强度可达铝的 5 倍，并具有冲击韧度高、热稳定性好、耐腐蚀等优点，现已实现系列化。

近几年，Kevlar 纤维又有新的发展，如超高强 Kevlar-129 的抗拉强度比 Kevlar-29 提高了 20%，且更具有韧性。高模

量Kevlar-149的拉伸模量较Kevlar-49提高40%，而吸水率只有Kevlar-49的25%～30%。Kevlar纤维除了具有高比强度、高比弹性模量以外，最突出的特点是密度小（比碳纤维还轻），此外，Kevlar还具有电绝缘性、耐热性、阻燃性、耐酸性、抗弹性和防辐射性等优点，广泛用于高级复合材料，已应用于防弹背心、头盔、战术导弹部件等。

但是，芳纶增强复合材料的层间抗剪强度、抗压强度和疲劳性还较差，限制了该种材料优越性能的发挥，因此芳纶的改性研究也是世界近几年研究的热点，对此提出不少的改性方法。如选择适合于芳纶的树脂基体或改性基体，芳纶和其他纤维混杂使用，芳纶表面改性等。其中纤维表面改性又分为纤维表面化学氧化还原法、表面化学接枝法和低温等离子体处理法。虽然这三种表面改性取得了一定成效，如表面接枝处理后，Kevlar-49增强树脂基复合材料剥离强度由原来的600 N/m提高到了1 533 N/m，疲劳试验也表明复合材料的寿命提高了3倍，但是各自尚还有未能解决的问题，所以纤维的改性或表面改性研究还需进一步深入。

8）超高分子量聚乙烯纤维　超高分子量聚乙烯纤维（Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fiber，简称UHMW-PE纤维）是采用冻胶纺丝方法——超倍拉伸技术（gel spinning method-ultra drawing technology）制得的。由于该纤维相对密度低（0.97），比强度、比模量高等众多优异特性，正在许多高性能纤维市场上，包括从海上油田的系泊绳到高性能轻质复合材料方面均显示出极大的优势，在现代化战争和航空、航天、海域防御装备等领域发挥着举足轻重的作用。除此之外，该纤维在汽车制造、船舶制造、医疗器械、体育运动器材等领域亦有广阔的应用前景。

9）天然纤维　天然纤维主要包括α-纤维素纤维、棉纤维、剑麻纤维、黄麻纤维等，几乎全部用于对热固性塑料要求很低的场合。虽然它们可以提高强度和抗冲击性，但是耐热性较差，严重限制了它们的用途。同时，由于天然纤维的加入，复合材料的色泽变暗，在阳光的暴晒和微生物作用下极易迅速降解，而且易吸水、吸油，致使力学性能和介电性能降低。这些纤维的长径比很小，因而限制了强度和韧性的提高。它们的主要优点是成本低。

10）金属纤维　金属纤维包括不锈钢纤维、铝纤维、镀镍的玻璃纤维或碳纤维。这类纤维主要用在要求防静电或电磁屏蔽的复合材料中，在复合材料中加入低含量的金属纤维（5%～10%），不仅能够获得令人满意的电磁屏蔽性能，力学性能也基本能够满足要求，而它们的韧性和模量通常都低于传统的碳纤维或玻璃纤维增强复合材料。目前，不锈钢纤维是使用最广泛的金属纤维。

8.1.3 偶联剂及增强材料表面处理

偶联剂又称表面改性剂，是指能改善填料与高分子材料之间界面特性的一类物质。其分子结构存在两种官能团：一种官能团可与高分子基体发生化学反应或有好的相容性；另一种官能团可与无机材料形成化学键。偶联剂可以改善高分子材料与填料之间的界面性能，提高界面的黏合性，改善填充或增强后的高分子材料的性能。工业上使用的偶联剂按照化学结构可分为：硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类、有机铬络合物、硼化物、磷酸酯、铁酸酯、锡酸酯等。

1）硅烷类偶联剂　硅烷类偶联剂是研究得最早且被广泛应用的品种之一。这类偶联剂的通式可写为$RSiX_3$，其中R是与聚合物分子有亲和力或反应能力的活性官能团，如乙烯基氯丙基、环氧基、甲基丙烯酰基等；X为能够水解的烷氧基，如甲氧基、乙氧基等。

在玻璃纤维的拉制过程中，为了对纤维起黏合集束、润滑、消除静电等效应而加入浸润剂，但浸润剂对树脂与纤维的胶接有妨碍作用。因此，需要通过表面处理去掉浸润剂，加入偶联剂，以增加纤维与树脂的胶接能力。常用的表面处理方法有热-化学处理法、化学处理法和迁移法。

热-化学处理法（后处理法）主要用于有捻纺织制品。在纤维的拉制过程中，加入的是纺织型浸润剂，其中含有石蜡、凡士林、硬脂酸和表面活性剂等，多属油脂类和亲水性物质，可以采用洗涤法、烘烧法或高温热处理等方法去除。对电性能要求高的增强塑料制品，应尽可能降低浸润剂的残留量。

化学处理法（前处理法）与热-化学处理法不同的是这种表面处理方法在玻璃拉丝操作时就已将表面处理剂加入到玻璃纤维浸润剂的配方中，故称为前处理法。这类表面处理剂是用于无捻粗纱玻璃纤维制品的，含油质成分少，属于强化型表面处理剂，因而省去热处理工序，故称为化学处理法。这种方法省工、省设备、强度损失小。为了促进玻璃纤维与树脂的结合，保护玻璃纤维表面，改善加工性能，需在浸润剂的配方中除加入表面处理剂外，还需加入成膜剂。这种方法对热固性树脂以及热塑性树脂中的聚氯乙烯、聚酰胺类极性树脂是有效的，但对聚丙烯非极性类树脂效果不大。

迁移法是将表面处理剂按一定比例加入树脂中，当玻璃纤维进行浸胶和涂覆时，与玻璃纤维及其织物发生作用。这种方法工艺简便，但效果不如前两种方法，主要用于缠绕、模压成形。

2）钛酸酯偶联剂　钛酸酯偶联剂是20世纪70年代后期由美国肯利奇石油化学公司开发的一种新型偶联剂。对于热塑性聚合物和干燥的增强材料，有良好的偶联效果，通式为$ROO_{4-n}Ti(OX—R'Y)_n$（$n=2,3$）。其中RO—是可水解的短碳链烷氧基，能与无机物表面羟基起反应，从而达到化学偶联的目的；OX—可以是羧基、烷氧基、磺酸基、磷基等，这些基团很重要，决定钛酸酯的特殊性能；R′是长烷烃基，它比较柔软，能和有机聚合物进行弯曲缠结，使有机物和无机物的相容性得到改善，提高材料的抗冲击强度；Y是羟基、氨基、环氧基或含双键基团等，这些基团连接在钛酸酯分子的末端，可与聚合物进行化学反应而结合在一起。

3）有机铬络合物偶联剂　由美国杜邦公司开发，是一种由羧酸与三价铬氯化物形成的配位络合物，常用的是甲基丙烯酸二氯化铬络合物，牌号为Volan，一直被用作聚酯和环氧树脂增强用的玻璃纤维的标准处理剂，还能赋予玻璃纤维优良的抗静电性和别的工艺性能。它与玻璃纤维的胶接机理是：在水溶液中，沃兰先进行水解而生成氢氧化铬络合物，再与玻璃纤维表面的硅醇反应；而沃兰另一端的丙烯酸基团则与树脂反应。

8.1.4 其他助剂

1）填料　填料可提高制品强度，降低成本，使用量可达到50%。加入填料的主要目的是改善树脂黏度和加工性能；增大着色效果；降低制品收缩率和热膨胀率；提高制品力学、电学、热学和化学性能等。常用的填料有木粉、纸浆、棉布、石棉、矿石粉等。

2）脱模剂　脱模剂有两种：内脱模剂和外脱模剂。内脱模剂在树脂合成过程加入树脂体系内。内脱模剂的熔点要低于模具温度，与液态树脂相容性好，树脂成为固态后便不相容，加热后可从物料向外逸出并在模具与物料接触面形成一层膜，使成形制品易于脱模。常用的有硬脂酸锌、硬脂酸钙、三乙醇胺油酸等，添加量为2%～5%。外脱模剂使用时先用溶剂稀释好，配成乳液或悬浮液涂到模腔表面。常用的外脱模剂有硅油、硅酯、蜡类、机油和塑料薄膜等。

3）增黏剂　增黏剂又称增稠剂，是指在预浸料制备中可保持树脂的黏度，而预浸料制备好后很快可使其达到不粘手程度的一种物质。常用的增黏剂有无机增黏剂（如氧化镁、氢氧化镁、氧化钙和氢氧化钙、氧化钡和氢氧化钡、氧

化锌和氢氧化锌等）和有机增黏剂（如氯醋酸、丁烯酸、磷酸丁酯和磷酸二丁酯、苯乙酸、2-乙基己酸、乙醇酸和甲酸等）。

单独使用无机增黏剂时，最常用的是氧化锌、氧化镁和氢氧化镁，特别是氧化镁用途广，增黏速度快，其添加量为2%～15%，以4%～10%为宜。为调节增黏速率，使其与制备工艺相协调，常采用 $CaO/Ca(OH)_2$ 等混合体系。有机增黏剂在树脂中增黏效果不理想时，也可与无机增黏剂配合使用。另外还可采用丙烯酸单体和苯乙烯糊料为载体与增黏剂配制而成。

其他助剂还包括不饱和聚酯树脂引发剂和促进剂、阻聚剂与缓聚剂、增韧剂与稀释剂、环氧树脂固化剂、抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、着色剂与触变剂、阻燃剂等。

8.2　增强塑料成形工艺因素

增强塑料的成形大致可分为三个要素：赋形、浸渍和固化。赋形的基本问题在于增强材料如何达到均匀，或在设定的方向上，准确牢固地进行排列。将增强材料先行赋形过程称为“预成形”。其赋形的程度进行到与制品最终形状相近似，而最终形状的赋形则靠成形模具进行。

浸渍意味着将增强材料间的空气置换为基体树脂。浸渍的机理可分为脱泡和浸渍两部分。浸渍好坏与难易主要受基体树脂的黏度、基体树脂与增强材料的配比，以及增强材料的品种、形态的影响。

固化是基体树脂的化学反应，即分子结构上的变化，由线型结构变成网状结构。固化要采用引发剂、促进剂，有时还需加热促使固化反应的进行。判定固化程度最简易可行的方法是测定固化物的表面硬度。

赋形、浸渍、固化三要素相互影响，通过对其调整与组合，可经济地成形复合材料制品。

一般说来，当产品量大且尺寸不太大时，采用压制成形等机械化的成形方法；量较少且尺寸较大时，则采用手糊或喷射成形法；两者之间则可采用树脂传递成形法。但当制品要求表面带胶衣时，为使成形工艺合理化，也经常采用手糊成形法或喷射成形法或 RMT 法。

9　典型增强塑料成形制品

9.1　人造大理石

人造大理石制品使用原料要求如下。

1）不饱和聚酯（简称 UP）　由不饱和二元酸（如马来酸酐）配入适当比例的饱和二元酸（如苯酐）与二元醇（如丙二醇）缩聚反应而得的线型结构树脂。商业上供应的不饱和聚酯树脂大多数是液体混合物，是本体不饱和聚酯和有聚合能力的交联单体（如苯乙烯或甲基丙烯酸酯）混合形成的溶液。生产聚酯人造大理石主要要求不饱和聚酯的固化收缩率小，具有耐腐蚀性、耐气候性和机械强度，其黏度在0.2～0.7 Pa·s 为好。

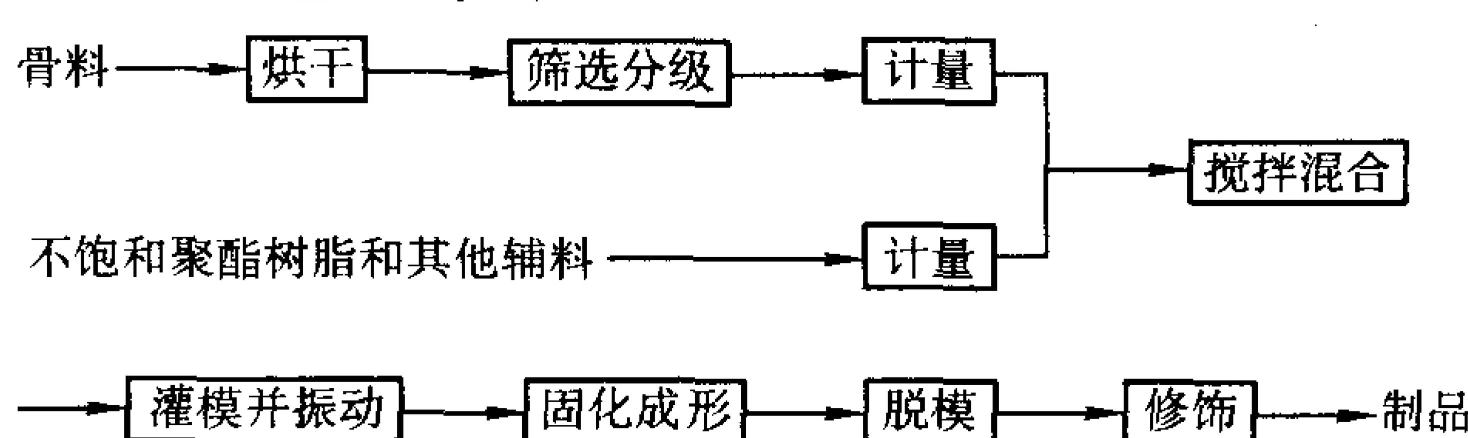
2）骨料　生产人造大理石、卫生洁具等不饱和聚酯产品，可用石英砂、碳酸钙、滑石粉、氧化铝以及木粉等作为骨料。加入骨料的目的主要是降低生产成本，提高产品的机械强度，同时加入无机填料可以减少固化收缩率，从而减少制品的纹裂。骨料要求充分干燥和尽量少含杂质，水分的存在会直接影响固化反应和产品的性能（如抗压强度下降），一般要求骨料中的水分不能超过0.2%。此外，骨料中的杂质如炭黑、金属等也会影响固化反应的进行，应该引起注意。为了增强无机骨料与有机树脂之间的亲和性以提高产品的强度，骨料常用适量的硅烷类偶联剂进行处理。

3）辅助材料　包括催化剂、促进剂、脱模剂以及胶衣树脂等辅助材料。催化剂的作用是引发不饱和聚酯树脂和交联剂起交联作用。常用的催化剂是有机过氧化物，如过氧化甲乙酮等。促进剂的作用是活化催化剂，促使不饱和聚酯树脂在常温下实现固化。常用的有钴皂类和胺类促进剂。胶衣树脂的主要作用是降低聚酯产品的粗糙度，它是提高耐磨度、耐气候和耐化学腐蚀等性能的专用不饱和聚酯树脂。脱模剂的作用是保证固化成形后的制品能顺利地从模具上脱下来。常用的脱模剂有脱模蜡和聚乙烯醇溶液等。

典型的配方见下表。

物料名称	用量
不饱和聚酯树脂	100
催化剂（含交联剂）	2～4
促进剂	1～4
骨料	300～1 000

生产工艺流程如下：



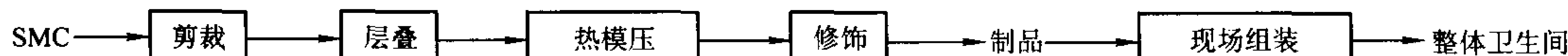
国内主要生产厂家有：上海康尔家具材料有限公司、中国铝业股份有限公司中州分公司、南海澳宝实业有限公司等。

9.2　整体卫生间

这种卫生间整体结构由不饱和聚酯复合材料模压而成，浴盆、洗脸盆、便桶及地面，甚至约 1 m 高左右的墙壁均一次整体成形，然后再与一次整体成形制得的屋顶及上半部墙壁组装成一个单元卫生间。塑料制的整体卫生间洁净，美观，耐水，易清洗，现场安装方便，省工时。

原料为不饱和聚酯树脂片状模压料（SMC）。其填料是片状的玻璃纤维毡。

生产工艺流程如下：



国内主要生产厂家有：安徽金诚玻璃钢发展有限公司、天津山林企业等。

10　增强塑料成形制品常见缺陷及对策

目前对于增强塑料的破坏机理还缺乏系统的了解，因而对它的主要缺陷类型仍是众说纷纭，不能用一两种主要类型的缺陷来决定其使用的性能。制造过程中所形成的缺陷通常可归纳为如下几类。

1）气泡　是增强塑料制品中常见的一种缺陷。树脂体系中含有可挥发的物质、在铺层时带入气体、有些树脂体系在固化反应中放出气体等都会产生气泡。研究结果表明，当孔隙率超过2%时，增强塑料制品的静强度下降可达40%，并且由于气泡缺陷出现的数量和分布随机性很大，因此会造成增强塑料制品质量不稳定。

2）脱粘　树脂基体从增强纤维表面脱开的现象，是树脂基体与纤维粘接不牢所造成的。增强纤维对树脂的吸附性差、树脂对纤维的浸润性差、纤维表面被污染或纤维表面处理不好都会产生“脱粘”缺陷。

3）分层　是指增强塑料制品铺层之间分离的现象。脱粘和分层都是增强制品中较为严重的缺陷，对制品影响很大。

4）杂质　是被无意地掺杂在增强塑料制品中的杂质、粗尘埃等。当制品承载时，就会在这些异物处产生应力集中或裂纹源，从而影响力学性能。这种杂质的存在还严重影响制品的电性能。

5）树脂含量的偏差　是由于固化工艺控制不当而出现富树脂和欠树脂的现象。如果树脂含量的偏差过大，对增强塑料制品性能会有非常明显的影响。

6）纤维的偏差　主要是指由于铺贴工艺和固化工艺所引起纤维未能按设计要求排列的现象。这种“偏差”现象，会造成制品性能的波动。

7）疏松　是由于固化工艺不当而造成增强塑料制品不密实的一种缺陷，对制品性能的影响也很大。

8）其他缺陷　指针孔、固化不均匀、树脂和纤维界面不佳等缺陷。这些也会影响制品性能。

当这些缺陷单独或综合地起作用时，会影响结构的性能，但任何缺陷的危害程度又是由该结构的几何形状、缺陷的位置和方向、结构所承受应力的性质以及结构工作的环境等多种因素所决定的。上述缺陷的出现主要源于成形工艺和固化工艺不当。控制工艺过程中造成缺陷的工艺因素，保证工艺质量，是提高复合材料可靠性的关键。因此生产过程中应该注意以下几方面。

1）胶液的配制。如果各组分称量不准或配制次序不当，或组分间混合不均匀，或胶液超过使用期均会直接影响固化物性能。

2）预浸料制备过程中的纤维张力、胶液浓度、浸胶速度是影响预浸料质量的重要参数。应严格控制预浸料单位面积的纤维含量、厚度、树脂含量、挥发物含量、使用期等。

3）铺展问题。应该严格按设计的铺层角度、层数与铺层次序在洁净的场所进行铺层，否则容易出现纤维铺展错误和夹渣现象。

4）温度的影响。固化温度的高低、温度分布是否均匀、升温速率是否适当都会对制品性能产生影响，要严格控制。

5）压力的影响。压力的大小和加压时机也很关键，要严格控制。

6）时间的影响。主要表现在恒温恒压时间的长短。固化温度一定，固化时间若太短，则会导致欠固化。另外升温速率和加压时机都反映了时间的影响。

另外，如果后加工工艺不妥也会引起复合材料不少缺陷，如在加工过程中，由工具或尖锐物体对复合材料造成表面划伤或凹陷等，也会导致复合材料性能下降。因此，上述工艺因素也必须严格控制。

编写：陈晓婷（天津科技大学）

第18章　铸塑成形

1　静态浇铸成形

静态浇铸成形是铸塑成形中较简便和应用较广泛的一种。用这种方法生产的塑料品种主要有聚酰胺、环氧树脂和聚甲基丙烯酸甲酯等，少量也有用酚醛和不饱和聚酯等塑料原料。

1.1　原料

能用于静态浇铸成形的塑料品种一般需满足下列要求：①浇铸原料熔体或溶液的流动性好，容易充满模具型腔；②浇铸成形的温度应比产品的熔点低；③原料在模具中固化时没有低沸点物或气体等副产物生成，制品不易产生气泡；④浇铸原料的化学变化、反应的放热及结晶、固化等过程在反应体系中能均匀分布且同时进行，体积收缩较小，不易使制品出现缩孔或残余内应力。

1.1.1　反应性原料及助剂

1）聚己内酰胺　聚己内酰胺的铸塑制品又称铸型尼龙、单体浇铸尼龙、MC尼龙制品，是以己内酰胺为主要原料浇铸而成的。铸塑时，己内酰胺单体内应加入碱性催化剂和助催化剂使聚合反应得以顺利进行，成为聚己内酰胺。

己内酰胺为白色片状晶体，熔点69.2℃，沸点266.9℃，聚合时放热为117 kJ/kg。除己内酰胺外，还可以用八、十一和十二内酰胺，但后两种原料产量较少。

催化剂通常为氢氧化钠（三级纯以上），用量1～1.5 g/kg己内酰胺。

助催化剂又称活化剂，种类较多，由于含有两个极性基团与氮原子相连接，使羰基的极化加强，是极活泼的化合物。此外，还可以使用能与内酰胺单体或其碱金属盐起反应、间接生成上述结构化合物的试剂。常用的助催化剂见表2.18-1。

各种助催化剂对加快聚合反应速度和活性各有不同，应根据浇铸工艺要求来选择。通过助催化剂的加入，可在产品中引入新的官能团，改进聚合体的性能，以利于填料、颜料或防老剂的加入。当使用双官能或多官能的助催化剂时，可使聚合物相对分子质量增高或具有体型结构以提高制品的抗冲强度。

聚己内酰胺制品的生产中有时还加入一定量的矿物油类，以增加其自润滑性，用于钢材热轧机轴承等要求使用温度较高、耐磨和耐老化的场合。

2）环氧树脂　通常使用的是双酚A型环氧树脂。某些国产双酚A型环氧树脂的牌号和指标列于表2.18-2中。这类环氧树脂由于冲击韧度较差，耐热性低，因此目前有用其他高聚物（如聚硫橡胶、聚酰胺等）进行改性的。此外也合成并生产了一些新型的环氧树脂。树脂固化剂常用的有两类。①胺类固化剂。多元胺类能使环氧树脂在室温下固化，对生产大型铸塑制品的工艺很方便，但有些品种具有较大的毒性。常用的胺类固化剂列于表2.18-3中。此外也使用低分子量聚酰胺作固化剂，可室温固化，操作方便，毒性较低，但固化周期较长，需1～2天。②酸酐类固化剂。这类固化剂毒性较低，但需在加热下才能使环氧树脂固化。酸酐一般在室温下为固体，配制时需先磨细再加到已加热熔融的树脂中并充分混合均匀。酸酐受热后易升华，有浓烈的刺激味，对眼睛和呼吸器官有刺激作用。因此，近年来也采用了室温为液态的甲基四氢苯酐等固化剂。常用的酸酐类固化剂列于表2.18-4中。

表2.18-1　常用的己内酰胺碱聚合助催化剂

名　称	相对分子质量	外　观	常用量（1 kg己内酰胺）	NaOH用量（1 kg己内酰胺）	备　注
乙酰基己内酰胺	155	无色透明油状液体	4～5 mL	1.4 g	反应较TDI、MDI等慢
己二异氰酸酯（HDI）	168	无色油状液体	—	—	—
2，4-或2，6-甲苯二异氰酸酯（TDI）	174	淡黄液体	4～6 mL	1.4 g	有强烈刺激味，有毒
二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）	250	褐色液体	3～4 mL	1.4 g	有强烈刺激味，有毒
多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI）	350～400	黑褐色稠油状液体	3～4 mL	1.4 g	需看出厂产品标明的相对分子质量或自行测定
三苯甲烷三异氰酸酯（列克纳胶）	367	深蓝色液体	4～6 mL	1.4 g	通常产品是氯苯的溶液（溶液含量20%）
碳酸二苯酯	214	白色晶体	3～3.5 mL	3.0 g	相对密度1.2，熔点<78℃，沸点302℃，不溶于水，毒性小，制品性能较好，故近年来采用较多

表2.18-2　某些国产双酚A型环氧树脂的牌号和指标

环氧树脂牌号	软化点/℃	环氧值	无机氯含量/%	有机氯含量/%	挥发物（110℃，3 h）/%	平均相对分子质量	外观
#618，E-51	液体	≥0.48	≤0.05	≤0.02	≤0.5	350～400	黄色至琥珀色高黏度液体
#6101，E-44	14～22	0.41～0.47	≤0.05	≤0.02	≤1.0	350～450	

续表 2.18-2

环氧树脂牌号	软化点/℃	环氧值	无机氯含量/%	有机氯含量/%	挥发物（110℃，3 h）/%	平均相对分子质量	外观
#634，E-42	20～28	0.38～0.45	≤0.05	≤0.02	≤1.0	350～600	黄色至琥珀色高黏度液体
#637，E-33	20～35	0.28～0.38	≤0.05	≤0.02	≤1.0	550～700	
#638，E-28	40～45	0.23～0.33	≤0.05	≤0.02	≤1.0	600～870	
#601，E-20	64～76	0.18～0.22	≤0.05	≤0.02	≤1.0	850～1 050	黄色至琥珀色脆性固体
#603，E-14	78～85	0.10～0.18	≤0.05	≤0.02	≤1.0	1 100～2 000	
#604，E-12	85～95	0.09～0.15	≤0.05	≤0.02	≤1.0	1 400～2 200	

表 2.18-3　常用的胺类固化剂

名　　称	简称	相对分子质量	状态	用量/（份/100 份树脂）	固化条件
乙二胺	EDA	60.1	无色有气味液体	7～8	25℃，2～4 d 或 80℃，3～5 h
二乙基三胺	DTA	103.2	无色有气味液体	8～11	25℃，4～7 d 或 150℃，2～4 h
三乙基四胺	TTA	146.2	无色黏稠液体	9～11	25℃，4～7 d 或 150℃，2～4 h
四乙基五胺	TPA	189	无色黏稠液体	13～15	25℃，4～7 d 或 150℃，2～4 h
多乙基多胺	PEDA	>200	黏稠液体	14～15	25℃，4～7 d 或 150℃，2～4 h
己二胺	HDA	116	白色晶体，熔点 40℃	15～16	25℃，2～4 d 或 80℃，3～5 h
双氰胺	DICY	84.08	白色晶体	6	145～165℃，2～4 h
间苯二胺	MPD	108.14	灰黑色固体，熔点 63℃	14～16	60℃，12 h，再 100℃，2 h
间苯二甲胺	MXDA	136.2	无色或微黄色液体	18～23	25℃，1.5～2 d 或 80℃，3～5 h
4，4′-二氨基二苯基甲烷	DAM	193.26	淡黄色粉末，熔点 101℃	27～30	80℃，3～4 h，再 150℃，1～2 h
二氨基二苯砜	DDS	174	淡黄色粉末，熔点 176～178℃	30～35	130℃，2 h，再 200℃，2 h
N，*N*-二甲基苯胺		121	有气味液体	1～3	25℃，2 d
三乙基胺		101.19		10～15（用促进剂 1～3 份时）	120～140℃，4～6 h
三乙醇胺	TEA	149.19	油状液体	10～15（用促进剂 1～3 份时）	120～140℃，4～6 h
咪唑		68.03	白色固体，熔点 88～90℃	3～5	60～80℃，4～6 h
α-甲基咪唑		82.08	白色固体，熔点 136℃	3～5	60～80℃，4～6 h
α-乙基-4-甲基咪唑		110.08	熔点 45℃，但常呈黏稠液体	2～5	60～80℃，4～6 h
β-羟乙基乙二胺		104.15	无色液体	16	25℃，7 d 或 80～100℃，3 h
β-羟乙基己二胺		160	有气味液体	30	70℃，2～4 h
一氰乙基乙二胺		113	有气味液体	30	室温 2 d
一氰乙基己二胺		169	有气味液体	30～35	室温 2 d
1，3，5-二甲氨基甲基苯酚	DMP			10.5～13.5	50℃，12 h 或 80℃，2 h

表 2.18-4　常用的酸酐类固化剂

名　　称	简称	相对分子质量	状态	用量/份	固化条件
顺丁烯二酸酐	MA	98.06	白色晶体，熔点 53℃	30～40	160～200℃，2～4 h
邻苯二甲酸酐	PA	148.11	白色晶体，熔点 128℃	35～45	150℃，6 h 或 120℃，1 h
均苯四甲酸酐	PMDA	218	白色粉末，熔点 286℃	多和 MA、PA 混用，PMDA/PA = 20/28	150℃，6 h 或 120℃，1 h
六氢邻苯二甲酸酐	HHPA	154.16	玻璃态固体，熔点 35～36℃	65～80	80℃，3 h，再 120℃，3 h

续表 2.18-4

名　　称	简称	相对分子质量	状态	用量/份	固化条件
内次甲基四氢邻苯二甲酸酐	NA	164	白色晶体，熔点 159～160℃	80～93	80℃，3 h，然后 120℃，3 h，再 200℃，4～5 h
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐	MNA	178	淡黄色液体	72～90	25℃，10 d 或 120℃，16 h，再 180℃，1 h
十二烷甲顺丁烯二酸酐	DDSA	266	黄色黏稠液体	130	25℃，7 d 或 100℃，7～8 h
647 酸酐			白色粉末，最低熔点为 34℃	52～62	150℃，1～3 h
内次甲基四氢邻苯二甲酸酐	NA	164	白色晶体，熔点 159～160℃	80～93	80℃，3 h，然后 120℃，3 h，再 200℃，4～5 h

固化后的环氧树脂，由于其交联键并不十分稠密，故可加入少量增塑剂使制品的冲击韧度有所提高，同时也可降低配料时树脂的黏度，有利于填料的润湿等。常用的有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二丁酯等。其用量一般为树脂用量的 10%～20%。

为了降低树脂黏度以便浇铸，常在原料中加入稀释剂。稀释剂有活性与非活性两类，活性稀释剂是指含有环氧基或其他活性基团的物质，在固化时也参与化学反应而成为制品中网状高聚物的组成部分；非活性稀释剂又称惰性稀释剂，就是环氧树脂的一般溶剂，如甲苯、丙酮等。在固化过程中惰性稀释剂要逸出，会增加产品的收缩率，降低粘合力，甚至会降低热变形温度、抗冲强度、抗拉强度等；同时还会产生气泡，并具有一定的毒性，因而在配制时应慎重选择。稀释剂用量一般为环氧树脂的 5%～20%，若过量，特别是在使用惰性稀释剂时，会使产品性能降低。而当采用双环氧或多环氧基的活性稀释剂时影响就很小。

3）聚甲基丙烯酸甲酯　聚甲基丙烯酸甲酯是由甲基丙烯酸甲酯聚合而成的，聚合热为 48.6～54.0 kJ/mol。在聚合反应中，当单体的转化率达到 14%～40% 时，黏度上升很快，聚合速度显著提高，常导致局部过热，发生爆发性聚合。这种现象称做凝胶效应。产生这种现象的原因是：在转化率为 0～50% 的聚合过程中，增长链的活动逐渐困难，以致链终止的速率会随反应物黏度的逐步上升而下降（下降的数量级约达 10^3），而单体的扩散速率则不受影响，使链增长速率不致发生大的变化。由于链终止速率大大下降而链增长速率不变，总的结果是聚合速率加快，以致发生爆发性聚合。因此在聚合过程中要严格控制这种现象的产生，否则会使制品产生大量气泡、软心，以及物理和力学性能的恶化。

基于上述原因，在铸塑中一般均用单体与聚合体组成的浆状物为原料进行浇铸，而不使用纯单体，这样做的结果不仅使生产过程的控制较容易，避免爆发性聚合的发生，同时也可减少原料在模具中的漏损并使生产周期缩短。同样也有将单体直接进行部分预聚合后再用于浇铸的。

聚合用的引发剂通常为过氧化二苯甲酰（用量为单体量的 0.02%～0.12%）或偶氮二异丁腈（用量为单体量的 0.02%～0.05%）。

1.1.2　填料

静态浇铸塑料中常加入各种类型的填料，以适应不同性能的需求。例如，在己内酰胺及环氧树脂中加入石墨或二硫化钼（用于耐磨、减磨材料及降低热膨胀系数）、金属粉（提高导热性）、各类增强纤维（提高机械强度）、滑石粉（增加环氧树脂触变性、防止流淌）及云母、高岭土、白炭黑、石棉、石英等粉末及橡胶（改善物理、力学性能、降低成本），在聚甲基丙烯酸甲酯中加入各类色料等。

由于填料的密度较大，在静态浇铸过程中容易下沉，使其分散不均匀。改进的办法包括增加填料细度，现在越来越多开始使用纳米填料；对填料进行表面处理；在浇铸配方中加入表面活性剂。也可在单体中溶入少量聚合体增稠，或使模具在震动、旋转等条件下进行浇铸及固化。

1.2　模具

1.2.1　模具特点及材质

常用的模具材料有铸铁、钢、铝合金、型砂、硅橡胶、塑料、玻璃、水泥及石膏等，选用时需视塑料品种、制品要求及其所需数量而定。

对于一些外形简单的制品，模具只用阴模。使用此类模具时，由于浇铸过程中塑料会因固化而发生体积收缩（如己内酰胺浇铸时，收缩可达 15%～20%），将产生制品高度的减少和表面不平整，因此模具高度应考虑留有充分的余量，以便在制品脱模后进行切削加工。

使用强度较差的模具材料，特别是在生产大型制品（如生产汽车、飞机制造中用作压制工具的环氧塑料制品）时，为使模具具有足够的刚度，常以其他硬性材料制成模框作为支撑体，这种支撑体常称做模框、模座、骨架或基体。支承体的材料常用钢、木材、石膏（在用软塑料或橡皮模具时）。

1.2.2　模具类型

（1）用于环氧塑料的模具

用于环氧塑料的模具，有常压和真空浇铸两类。按照模具的不同又可分为敞开式浇铸、水平浇铸（正浇铸）、侧立式浇铸、倾斜式浇铸等。采用不同的浇铸方式主要有利于料流充满模具和气泡的排出或使气泡移至非工作部位去。

1）敞开式浇铸　敞开式浇铸如图 2.18-1 所示。装置较简单，一般只有阴模，易于排气，因而所得制品内部的缺陷较少，通常用于制造外形较简单的制品。

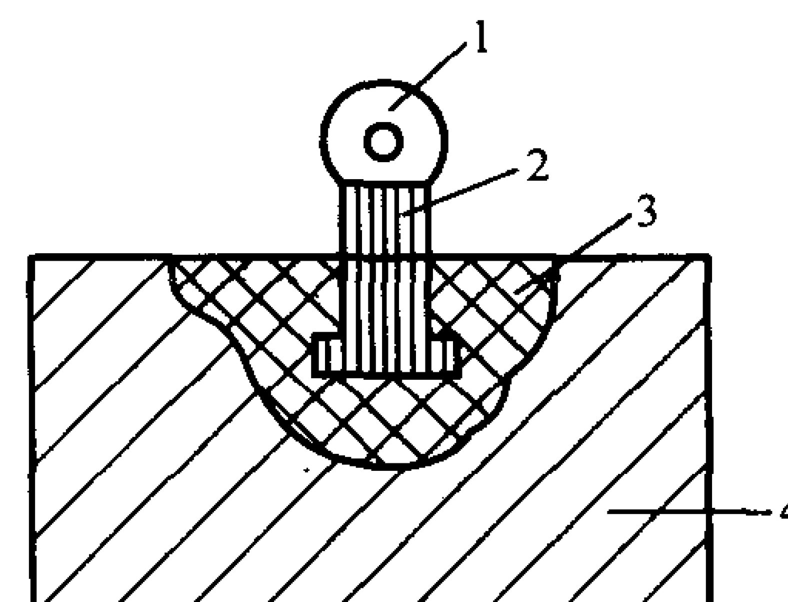


图 2.18-1　敞开式浇铸
1—固定嵌件及拔出制品圆环；2—嵌件；3—制品；4—阴模

2）水平式浇铸　水平式浇铸如图2.18-2所示。它是将所生产制品的基体（制品中作为支撑塑料部分用的）事先安装固定在阴模之上，然后用密封板密封，再向基体上的浇口铸入环氧塑料并借基体上的排气口排气。密封板可用石棉板或油毛毡，用石膏浆或环氧胶泥密封其缝隙。此种方法适用于制造飞机或汽车工业中适用的环氧塑料模具。

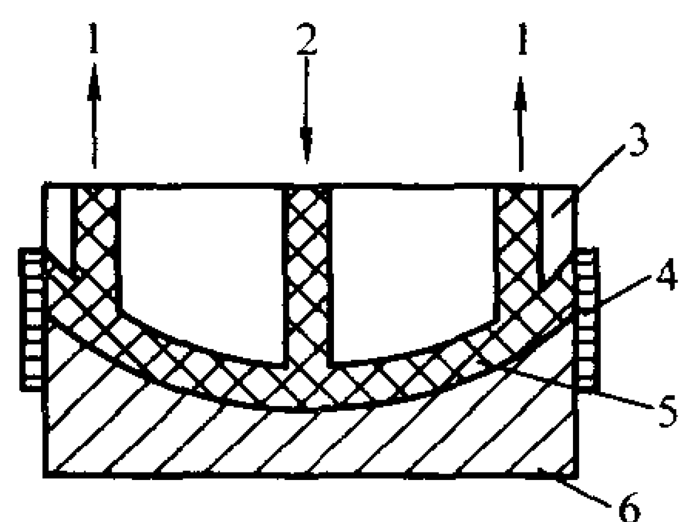


图2.18-2　水平式浇铸
1—排气口；2—浇口；3—基体；
4—密封板；5—环氧塑料；6—阴模

3）侧立式浇铸　侧立式浇铸如图2.18-3所示。它是将两瓣模具（或一瓣模具为基体）对合并侧立放置，对合缝处用环氧胶泥或石棉板与石膏浆密封。模腔即为两瓣模具对合时中间所余的缝隙。侧立放置模具的顶部留出环氧塑料的浇口和排气口。模具外部用固定夹夹紧，环氧塑料即由浇口铸入。此法的优点是可使制品的气泡集中在制品顶部非工作部位，比用平放模浇铸的制品质量高。

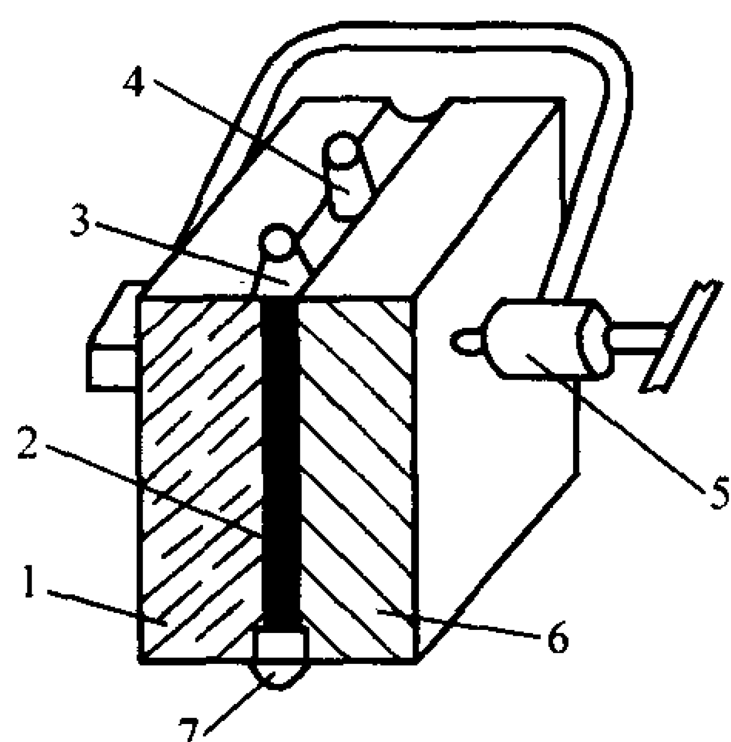


图2.18-3　侧立式浇铸
1—模具；2—制品；3—排气口；4—浇口；
5—G形夹；6—模具或基体；7—密封物

4）真空浇铸法　真空浇铸法如图2.18-4所示。为了更好地排气，可以用抽真空的方法将模具型腔内的空气抽走，使之在真空下进行浇铸，真空度以维持在99.9 kPa以上为宜。对于小型模具可直接放在真空烘箱中进行浇铸，而对于较大的模具则可采用对模具型腔直接抽空的方法浇铸。使用此法时应选用难挥发的硬化剂，真空管道也应定时清理。真空浇铸不仅可使制品中气泡减少，并可在模具型腔中事先铺入增强的玻璃毡或玻璃布从而提高制品的机械强度。

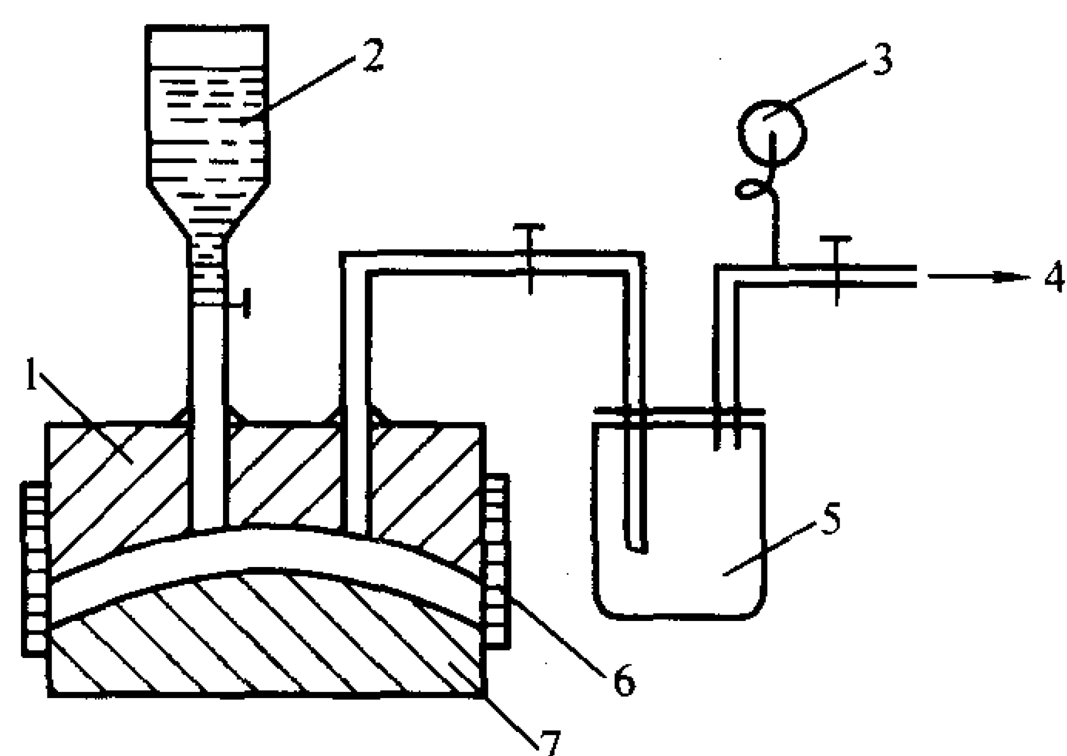


图2.18-4　真空浇铸
1—阴模或基体；2—浇铸用环氧塑料容器；3—真空表；
4—连接真空装置；5—过滤罐；6—密封板；7—阳模

（2）用于甲基丙烯酸甲酯塑料的模具

用于甲基丙烯酸甲酯铸塑的模具，有它独自的特点。

1）铸塑片材的模具　铸塑片材的模具通常是用下述方法制造的：用两块表面平整无缺的硅酸盐玻璃板，厚约1 cm，长1.0～2.2 m，宽0.9～1.4 m。将玻璃板上的灰尘等洗涤、擦净并干燥，然后将已清洁干燥的两块玻璃板对齐平放在桌上并用等厚的小木板（也可用聚氯乙烯块或有机玻璃块）衬在两块玻璃板的边角上将其隔开。沿着两块玻璃板的四周，依次用等厚并贴有玻璃纸的橡皮条（也可用软聚氯乙烯或铝等做的条状物）衬在玻璃板的四边，但应在其一边留出长约20 mm的缺口作为浇铸口。原作隔开用的小木块应在衬橡皮条的过程中及时抽走。衬垫安好后，凡有衬垫的部位均需用胶（如丙烯酸树脂、熟米糊等）加以密封。最后还需用橡皮带或牛皮纸紧包封边并用夹子夹紧。即可作为铸塑板材的模具用。

2）铸塑棒或管材的模具　铸塑棒或管材时，一般用铝或铅为模具。铸塑棒材时，当模具内灌满液态原料后，继续聚合是在静态加热下完成的。而在铸塑管材时，铝管内只装入小于其容量很多的液态原料，并用氮气或二氧化碳排去管内空气，然后将其封闭。原料的继续聚合则是在将管子平放并沿管轴旋转（200～300 r/min）和加热（常用热水浇淋）下完成的。

1.3　工艺

1.3.1　模具的准备

包括模具的清洁、涂脱模剂、嵌件准备及安放，以及模具预热等过程。需视具体品种而有所取舍。

模具应清洁、干燥。某些要求较高的，如聚甲基丙烯酸甲酯板材浇铸中所用的硅酸盐玻璃板，应经仔细洗涤、擦净和干燥后再用。

有的塑料制品的浇铸过程（如聚甲基丙烯酸甲酯板材）并不需要脱模剂，但另一些（如环氧塑料的浇铸）则是十分重要的。由于环氧塑料的粘接性很强，脱模剂选择不当将造成脱模困难以致损坏制品或模具。

常用的脱模剂有矿物润滑油、润滑脂，如机油、液体石蜡、黄色凡士林、201号油膏、4号高温润滑脂等。润滑油及润滑脂具有较好的脱模能力，但其成膜性不强，当采用石膏、木材等多孔性材料作模具时，由于润滑油（脂）易渗透到多孔材料的孔隙中去，而致部分地失去隔离作用，也使环氧塑料在浇铸时可能部分渗入模具的微孔中造成脱模困难或制品表面毛糙，而石膏或木材中的水分也可能向模内渗透，使制品表面出现气泡或针孔，因此在这种情况下就宜采用成模能力强的脱模剂。这种脱模剂是用某些高聚物的溶液进行适当的配制而成的。现将需进行配制的脱模剂的种类、配方及使用温度范围列于表2.18-5中。

表2.18-5　常用需配制的脱模剂种类、配方及适用范围

脱模剂种类	配　　方	适宜使用的温度范围
4号高温润滑脂	4号高温润滑脂5份，汽油85份	不超过120℃
石蜡	石蜡10份，汽油或松节油90份	不超过60℃
聚苯乙烯	聚苯乙烯10份，甲苯100份	不超过120℃
过氯乙烯清漆	过氯乙烯清漆10份，香蕉水65份	不超过120℃

续表 2.18-5

脱模剂种类	配方	适宜使用的温度范围
聚乙烯醇	聚乙烯醇5份，乙醇35份，水60份	不超过120℃
虫胶漆片	虫胶漆片15份，乙醇85份	不超过80℃
有机硅橡胶	有机硅橡胶10份，甲苯100份	适用于高温硬化
有机硅油	有机硅油5份，汽油或甲苯95份	适用于高温硬化

可以单独使用成膜能力强的高聚物溶液的脱模剂，也可将高聚物溶液与润滑油类脱模剂结合起来使用。例如以聚苯乙烯脱模剂作底层，再涂一层201号油膏；也可以中间层用201号油膏，底层及面层用聚苯乙烯或过氯乙烯等脱模剂。选择脱模剂时，还需注意环氧塑料的硬化温度，例如在用酸酐类硬化剂时，就应选用耐高温的脱模剂。选用高聚物溶液作脱模剂时，在涂刷或喷涂脱模剂后，应待其溶剂挥发后才能进行浇铸，以免在制品表面产生气泡或针孔。

有些浇铸过程（如己内酰胺单体的浇铸），需事先将模具预热到固化温度（如160℃），而有些则不要。

1.3.2 浇铸原料的配制

（1）己内酰胺

活性己内酰胺原料的制备过程，视其产量大小而在流程及设备上有不同选择。小量生产时，可按模具容量称取己内酰胺置于反应器中，加热；当原料开始熔化时即开始抽真空（真空度要大于99.9 kPa）以脱去部分水分；待原料全部熔化后（约120℃），停止加热和抽真空，加入催化剂（如NaOH）并继续加热和抽真空。待反应物沸腾后，温度控制在140℃左右，视真空度的高低而定；维持20～30 min以使反应物中水分含量减少到300×10^{-6}以下，一般可凭经验判断。取下脱水完成的反应器，迅速加入助催化剂并混合均匀。此反应物应立即进行浇铸，不宜放置。

己内酰胺在浇铸时的聚合过程是阴离子型的催化聚合反应。在碱催化剂存在下，如加入少量助催化剂时，能大大降低反应活化能，使反应速度成百倍地提高。这样，原来在200℃以下反应极其缓慢，一般要在200℃以上经过一段诱导时间才能迅速聚合的过程，在加了助催化剂后可在150℃（甚至低到120℃）下很快聚合。

由于每一个分子的酰亚胺成为一个链的生长中心，因此，当加入一定量的助催化剂时，也控制了分子链的数目和生长过程，使产品相对分子质量较稳定，也不致因继续加热产生显著的相对分子质量下降现象。聚合体一经生成，就会凝结出来成为固体状的聚合块，聚合时的容器也就决定了它的形状。由于反应温度较低，产物为结晶的固体，所以反应平衡后的单体含量比在高温液相聚合时低得多，即产率较高。

己内酰胺在聚合时，其内酰胺环的酰胺键打开，聚合反应的放热约为13.4 kJ/mol，所放出的这部分热量可使反应系统的温度升高约50～60℃。这样，预热至140～150℃的己内酰胺活性料，在加入绝热的容器中进行聚合达到最高的转化率时，仍能够使反应体系的温度控制在200～210℃。由于聚合和结晶整个过程中所有的变化都是在反应物料各个部位同时进行的，所以得到的聚合体是比较均匀的。在聚合结晶过程中，总体积的收缩大部分为过程中的放热膨胀所抵消，因此，生成的聚合块能够很好地充满内腔，成为聚合容器的形状，而且制品的内应力很小。

（2）环氧树脂

1）配方的选定　按照制品性能的要求和铸塑成形工艺条件，选择恰当的塑料配方是重要的。例如从制品性能考虑，不同的环氧树脂和硬化剂有不同的耐热性和力学性能。从成形工艺条件考虑，如需制造大型制品，则宜选用室温硬化，这样可不用大型的加热设备。选用相对分子质量较低，室温下为液体的树脂，而硬化剂亦需用脂肪族多胺类，即硬化剂要有较大的活性，但活性又不能太大，以免配制的环氧塑料使用寿命太短，不便于操作。

2）环氧树脂的配制　配制过程中主要应注意的因素是：①使各组分完全均匀混合；②设法消除带入的空气和挥发物；③控制好硬化剂的加入温度。

加入硬化剂时所允许的温度应视其活性而定，如乙二胺、二乙基三胺、三乙基四胺等活性大的硬化剂，加入环氧树脂的温度可在28～32℃；间苯二胺、己二胺与间苯二胺配制的混合胺，根据工作环境温度的不同，可控制为30～45℃，而使用咪唑时则可控制为40～50℃。

物料中含有的挥发物质及吸附、溶解或混合加料过程等卷入的空气是铸塑制品产生气泡和针孔的重要原因。除对各种添加剂（如填料）应充分干燥外，还可在配料后采用抽真空或常压放置进行脱泡。也有介绍用超声波振荡以起到脱泡并降低塑料黏度、增加填料加入量的作用。例如操作时可将填料在100～105℃下干燥4～6 h，使含水量降至<0.1%。在配料时先将环氧树脂与填料混合，加热到80℃左右，然后加入除硬化剂外的其他组分，混合均匀并使其自然冷却，在此加热与冷却过程中使挥发物与气体排除。

每模浇铸所需环氧塑料的用量可按下式作近似计算。

$$G=1.1\rho V$$

式中，G为浇铸时每模所需环氧树脂的用量，kg；ρ为环氧塑料的密度，kg/m^3，当使用石英粉、铁粉等粉状填料配制环氧塑料时，其相对密度按填料加入量的不同一般为1.8～2.5，通常可事先进行测定；V为模具型腔中待浇入环氧塑料的体积，m^3；1.1为富裕系数。

树脂中一经加入硬化剂（特别是室温硬化剂），事实上硬化反应即已开始进行，只是在生产中把配制、浇铸与硬化作为工艺过程分开来而已。

（3）甲基丙烯酸甲酯

其单体——聚合体浆状物的配制，常用的有两种方法。

1）在不锈钢或搪瓷混合器中，往单体中加入少量增塑剂（如邻苯二甲酸二丁酯，用量为单体量的1%～10%，制品厚度或直径增大时用量可减少）、引发剂（常用过氧化二苯甲酰，为单体量的0.02%～0.12%或偶氮二异丁腈，为单体量的0.02%～0.05%，制品厚度增大时用量可减少）和润滑剂，在升温（80～110℃）和搅拌的情况下进行部分聚合，当反应液的黏度达到需要值（70～80℃时约为0.7～1.0 Pa·s）时，用急冷使其温度降至30℃左右。所得浆状物经真空脱泡后即可用于浇铸。暂时不用的浆状物应在<5℃下保存，否则聚合仍将继续进行。

2）一定量的聚合体（其平均相对分子质量为12～17万）溶在单体内使其成为均匀的溶液，经过脱泡（必要时还需经过滤）后，即可作为浇铸用。生产有色制品时，应在聚合前将染料溶于单体中，这时引发剂不能用过氧化物。

1.3.3 浇铸及固化

1）己内酰胺　将已制备好的活性原料灌注入已涂好脱模剂（如硅油）并预热的模具中，在160℃左右保温约0.5 h，即可逐步冷却取出制品。所得制品可在机油中于150～160℃下保温2 h，待与油一起冷至室温后再置于水中煮沸24 h，再逐步冷至室温以消除制品内应力并稳定尺寸。

2）环氧树脂　将已加入固化剂并混合均匀的原料灌入已涂好脱模剂的模具中。其固化工艺条件，视所用固化剂的不同而异。可参照表2.18-3、表2.18-4的规定执行。通常在采用室温固化剂时，只需在25℃左右放置一段时间即可，为加速固化，也可在升温下进行。温度升高，固化时间相应

缩短。但升温不宜过快，保温也不能太高，以免造成某些固化剂的挥发损失。同时原料中的空气、水分、低分子物逸失太快时，也易使制品起泡，造成次品或废品。

3）甲基丙烯酸甲酯 浇铸时将配制好的浆状物用漏斗灌入模具中并应尽量避免带入气泡，灌满后即将模具封闭。其固化通常是在常压下于烘房或水浴中进行的。固化温度应逐步分段提高，必要时还需夹入几个冷却阶段。各段的温度和所占的时间主要决定于制品的厚度。当转化率未达92%～96%以前，固化温度均不得高于100℃，而在这以后，则需提高到100℃或更高，且应维持数小时，这是因为单体在此时的聚合速度已十分缓慢。

聚合反应也可在高压（1 MPa左右）惰性气体下进行，即在高压釜内进行，这样就可适当提高固化温度（70～135℃）而便于缩短生产周期。采用高压聚合时，浆状物可以不经过脱气过程。

例如，以水浴法生产厚度<20 mm的板材时，其硬化条件可取为35～50℃下经30～38 h，65～100℃下经7 h，最后降温至45～65℃即可取出。所得片材经修边、裁切、检验、分级后即可包装入库。

在用空气浴聚合时，先在85～100℃的烘房中聚合到一定黏度，并将溶解于浆状物中的空气排除，随即降温至35～45℃，将模具放平，然后再送至另一烘房，在40～60℃低温下聚合，再在90～105℃下进行高温聚合。冷却至60～70℃后即可出模。

1.4 典型制品

1.4.1 浇铸尼龙工业零部件

浇铸尼龙制品保持了尼龙的优良性能，所制主要工业零部件有滑动轴承、无声齿轮、传送带轮、阀座、导轨、摩擦板、支撑台架等。

己内酰胺或其他内酰胺作为单体，目前主要使用己内酰胺，最好采用一级品（符合HG2-342—66），外观为白色片状结晶体，凝固点≥68.5℃，水分≤0.2%，机械杂质≤0.000 5%，高锰酸钾值≥2 000 s，挥发性碱≤2.5。

催化剂可使环酰胺形成阴离子，目前主要采用氢氧化钠，三级纯以上，NaOH含量≥97%。

除加入碱催化剂外，还要加入助催化剂，以大大降低反应活化能，从而使反应速度成百倍地提高。常用的助催化剂见表2.18-1，可选用乙酰己内酰胺、甲苯二异氰酸酯、酰氯等。

生产工艺流程如图2.18-5所示。

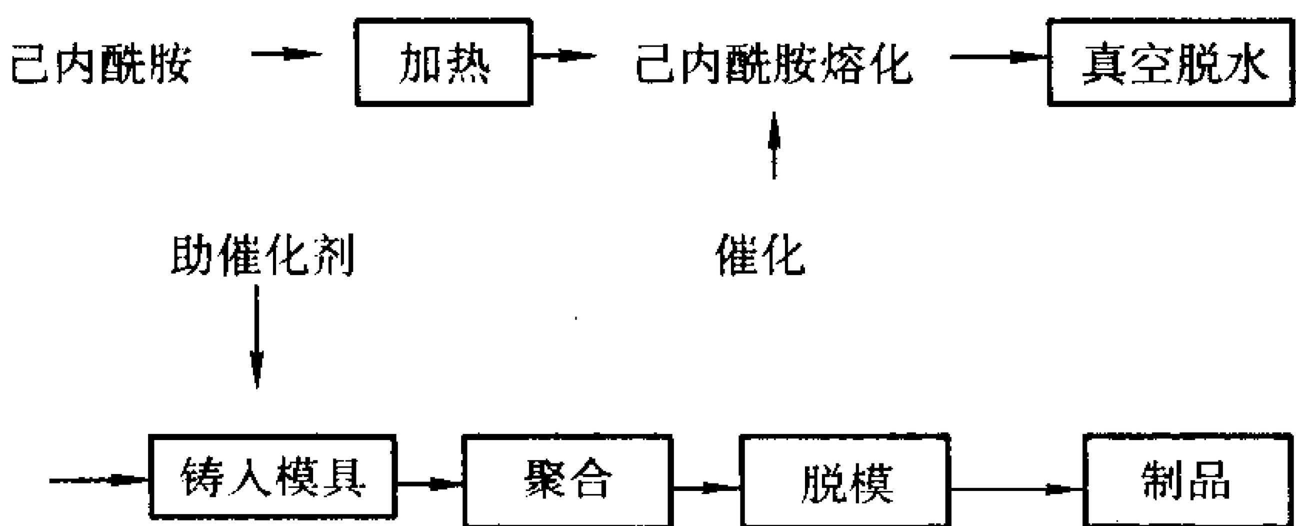


图2.18-5 浇铸尼龙工业零部件生产工艺流程示意图

聚合工艺根据脱水形式又分为氮气法和真空法。氮气法是将己内酰胺加热到110℃以上熔化后，加入催化剂，充氮气、搅拌下脱水30 min，升温至140℃，加入助催化剂，通氮气加速搅拌15 min，然后浇入预热至160℃的模具中聚合20～30 min，脱模即得制品；真空法则利用高真空脱除己内酰胺中的水分，一般加入催化剂后，于130～140℃抽真空10～15 min，停止抽真空后加入助催化剂，迅速搅拌均匀即可浇入150～160℃的模具中，在烘箱中保持15 min开始聚合，保温1 h脱模。

产品标准尚无国标及部标。产品主要性能特征为：密度1.160 g/cm³，洛氏硬度M91，抗拉强度916×10⁵ MPa，抗弯强度1 586×10⁵ MPa，抗压强度1 068×10⁵ MPa，抗冲强度（520～624）×10³ J/m²，伸长率20%，摩擦因数0.45。

1.4.2 聚甲基丙烯酸甲酯浇铸板材

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）浇铸板材，是以甲基丙烯酸甲酯（MMA）单体为主要原料，经预聚制成预聚浆后，再浇铸到平板玻璃型腔中，经本体聚合而得，俗称有机玻璃板。本品透明性能好，是目前高分子材料中透明度最高的品种，其相对密度不到普通玻璃的一半，抗碎裂能力超过普通无机玻璃几倍。它有良好的电绝缘性和机械强度，又具有极好的二次加工性，可广泛应用于化工、轻工、文教、车、船、电机制造工业中。

基本原料为甲基丙烯酸甲酯（MMA）并配以其他辅料，辅料中包括聚合引发剂、增塑剂、润滑脱模剂以及共聚改性剂等。若为制彩色有机玻璃板，则还需添加适量的着色剂。制透明板、透明色板、不透明色板、半透明色板的典型配方分别列于表2.18-6～表2.18-9中。

表2.18-6 透明PMMA板的典型配方
（以100质量份MMA计）

板厚度/mm	偶氮二异丁腈	邻苯二甲酸二丁酯	硬脂酸	甲基丙烯酸
1～1.5	0.06	10	1	0.15
2～3	0.06	8	0.6	0.1
4～6	0.06	7	0.6	0.1
8～12	0.25	5	0.2	0.1
14～25	0.02（夏0.01）	4	—	—
30～45	0.05（冬0.02）	4	—	—
特白	0.06	7	0.6	—

表2.18-7 PMMA透明色板的典型配方

板厚度/mm	色别	颜料	着色剂加入量/%	补加偶氮二异丁腈/%
2～3	红	油溶红	0.05	0.1
2～3	绿	S101	0.05	0.1
		APS	0.02	
20	绿	S101	0.005	0.05
		APS	0.001	
2～3	琥珀	S110	0.02	0.1
2～3	荧光绿	S101	0.02	0.1
1	蓝	APS	0.05	0.1
2～3	蓝	APS	0.025	0.1
2～3	黄	S100	0.05	0.1

表2.18-8 PMMA不透明色板的典型配方

板厚度/mm	色别	颜料	着色剂加入量/%	补加偶氮二异丁腈/%
2～3	瓷白	白漆浆	0.5	0.1
10	瓷白	白漆浆	0.3	0.05
3	特白	白漆浆	2.0	0.15
2～3	大红	白漆浆	0.05	0.1
		大红浆	0.4	

续表 2.18-8

板厚度/mm	色别	颜料	着色剂加入量/%	补加偶氮二异丁腈/%
2~3	天蓝	白漆浆 APS	0.4 0.003	0.1
2~3	果绿	海沙黄 APS 白漆浆	0.015 0.001 5 0.3	0.1
2~3	灰绿	白漆浆 海沙黄 油溶红 APS	0.4 0.012 0.000 8 0.002	0.1
2~3	橙黄	白漆浆 中黄浆 S110	0.14 0.2 0.004	0.1
2~3	象牙	白漆浆 中黄浆	0.4 0.007 5	0.1
2~3	土黄	白漆浆 中黄浆 APS S130	0.1 0.2 0.000 5 0.000 1	0.1

表 2.18-9 PMMA 半透明板的典型配方

板厚度/mm	色别	辅色料	着色剂加入量/%	补加偶氮二异丁腈/%	用途
2	半透明磨砂	P_{st}*	0.6	0.1	灯光装饰
2	半透明磨砂	P_{st}*	0.3	0.1	特种装饰
2	半透明瓷白	白漆浆	0.2	0.1	X射线散光板

MMA 预聚制浆是在带有锚式搅拌器的常压反应釜中完成。将单体、助剂依次加入预聚釜中，开动搅拌。升温至85℃后（约需 5~10 min），维持 94℃以下反应。温度一般在 90~94℃之间升、降 2~3 次。当转化率达 10%左右时，降温到 80℃，然后强冷降到 40℃，按需要加入定量的甲基丙烯酸，冷到 30℃出料。

将浆液浇铸于硅玻璃模具中，排气后送入水箱或热空气烘箱中进行聚合反应。低温聚合后升温至沸腾，保持一段时间，切断热源自然冷却至 80℃，然后通冷水降到 40℃，取出后脱模，检验切边，包装入库。

该产品执行原化工部部颁标准 HG2-343—66 工业有机玻璃标准。

2 嵌铸成形

嵌铸成形又称封入成形，它是将各种非塑料物件包封在塑料中的一种成形方法。被嵌铸的样品、元件等在嵌铸工艺中常称做嵌件。使用最多的是用透明塑料包封各种生物或医用标本、商品样本、纪念品等，在工业上还有借嵌铸而将某些电气元件及零件与外界环境隔绝，以便起到绝缘、防腐蚀、防振动破坏等作用，用于这一类的主要是环氧塑料类。

嵌铸的工艺过程首先是要将嵌件进行适当处理，然后按照要求的位置使其固定于模具内，最后是塑料浇铸和固化。塑料的浇铸及固化与前面所述的静态铸塑中的过程是相同的。

2.1 原料

嵌铸工艺使用的塑料品种主要有丙烯酸类，如聚甲基丙烯酸甲酯，其次是不饱和聚酯及脲醛塑料等，电气包封中主要使用环氧塑料类。

用于嵌铸成形的聚甲基丙烯酸甲酯其透明性及耐气候性均较好，但价格较贵，故多用于要求较高样品的嵌铸。浇铸用的原料多使用单体与聚合体配制成的浆状物，为了避免发生爆聚现象，在嵌铸工艺上要求采取一些相应的措施。为了使固化后制品在 40℃以上时略具有弹性，可以采用甲基丙烯酸甲酯、乙酯和丁酯共聚的浆状物来进行浇铸。具体要求可参照静态浇铸成形部分。

使用脲甲醛时通常都不加填料，成本较其他几种塑料低，但性能不好，制品表面容易龟裂。可以在脲甲醛塑料中加入聚丙烯乙二醇等增塑剂，以降低树脂硬度，防止发生龟裂，但制品的耐水性能不好，故目前使用不多。

用于嵌塑的不饱和聚酯塑料应选用无色、透明、黏度小、硬化反应放热较缓和及硬化后硬度适中（太软易变形，太硬易碎）的树脂。硬化时通常用氧化甲乙酮（约树脂质量的0.25%）作催化剂、钴盐（约树脂质量的0.25%）作促进剂。使用时先将树脂分为两半，分别与催化剂和促进剂均匀混合。然后再将两者混合成混合料备用（催化剂及促进剂不可一开始就在一起混合，已配制好的混合料不应放置过久以免黏度上升甚至发生固化）。不饱和聚酯固化时放热不多，可在室温下固化成形，故宜用于对热敏感的嵌件的嵌铸。

环氧塑料一般均用于包封电气元件及某些工业零件等。为了减少塑料的收缩率，防止制品产生较大的内应力或开裂，可在塑料配方中多加些填料或加一定量的增塑剂。近年来有些电子元件的包封已被生产率高、性能更好的注射成形的聚苯硫醚等封装的电子元件所代替。环氧塑料的具体要求可参见静态浇铸部分。

2.2 模具

嵌铸用的模具材料可用玻璃、塑料（如玻璃增强塑料）、铝、石膏、木材等。也可用钢质模具，但表面应镀铬。某些嵌铸制品为了提携方便等原因，常需在其外部附一个坚实的外壳（多用金属或玻璃增强塑料制成），因此，可用其外壳作为模具。

在使用不饱和聚酯塑料时，脱模剂可用聚乙烯醇、硅油或放一层聚乙烯薄膜或玻璃纸。在使用有机玻璃时，如使用玻璃或镀铬抛光的钢模具，只要模具彻底清洗干净后可以不用脱模剂，也可用一层玻璃纸贴在模具型腔内。环氧塑料的脱模剂见静态浇铸成形部分。

2.3 工艺

嵌铸工艺过程可以简单地分为下列三个操作工序。

2.3.1 嵌件的预处理

1）干燥　如嵌件带有水分，则在嵌铸的高温下可能因其汽化而使制品带有气泡，所以应先进行干燥。常采用在烘箱内常压干燥和真空干燥的方法，比较特殊的采用溶剂浸泡干燥，近年来也开始应用微波技术进行嵌件的干燥。

2）嵌件表面润湿　如用不饱和聚酯嵌铸时，为避免塑料与嵌件间黏结不牢或夹带气泡，可先将嵌件在苯乙烯（不饱和聚酯树脂的交联剂）单体中润湿一下。

3）表面涂层　某些嵌件会对塑料的硬化过程起不良影响，如铜或铜合金会对丙烯酸类树脂的聚合起阻聚作用，但又不能找到其他代用嵌件材料时，可在嵌件表面涂上一层惰性物质（如水玻璃、醋酸纤维素或聚乙烯醇等），然后再进行嵌铸。如在制品中需嵌入文字说明时，可用墨汁写在玻璃纸上，再在其上涂上一层聚乙烯醇，然后嵌铸在制品中，这样在制品中可以只看见字，而看不出衬底。

4）表面糙化　嵌铸某些电子元件时，由于金属与塑料的线胀系数不同，且在使用中元件会有可能发热，而导致塑

料层开裂，塑料与嵌件的连接脱落。除在塑料品种、配方及嵌件大小、外形上适当考虑外，也可将嵌件进行喷砂或用粗砂纸打磨使表面糙化，以提高嵌件与塑料的黏结力。

2.3.2 嵌件的固定

生物标本等样品（如蝴蝶）可用钉子（竹钉、铁钉或特制的与浇铸塑料相同的塑料钉，后者在制品中可以看不出来）固定在模具上。

某些嵌件因与塑料相对密度不同以致发生上浮或下沉，此时可用分次浇铸，以便嵌件能固定在制品中部或其他规定的位置。

2.3.3 浇铸工艺

不饱和聚酯及环氧塑料等的浇铸与静态浇铸成形基本相同，不再介绍，但对有机玻璃则有所不同。静态浇铸有机玻璃板材时，因厚度一般较小，散热比较容易，但嵌铸制品的厚度有时要大得多，故聚合过程的散热困难，容易引起爆聚。为了改进这种状况，常采用静态浇铸中所介绍的在高压釜内于惰性气体下进行聚合的方法。例如用有机玻璃嵌铸一只蝴蝶时，先以甲基丙烯酸甲酯单体与其悬浮聚合体以5/5～3/7的比例混合成泥浆状的混合物备用，再在另一容器内放入100（质量）份单体，然后加入120（质量）份聚合物，搅拌成浆状物，将它直接倒入模具内，再放上要封入的蝴蝶，最后再加一些上述的泥浆状混合物在蝴蝶上面。当料加完后需在它的表面上贴上玻璃纸，放置一夜后泥浆状混合物就变成橡胶状的弹性体。将整个模具放入热压釜中，再充以压力1 MPa的二氧化碳，将釜加热至100℃时停止加热（此时釜内压力上升到1.3 MPa，操作中没有必要再升高压力），待釜渐渐冷却后（不可骤然降温）即可取出。由于CO_2气压的作用会使贴在树脂表面的玻璃纸向下塌陷，故取出后尚需将塌陷变形的上表面削平、抛光。

泥浆状的混合物因为内部夹有空气所以是不透明的，靠加压而逐出其内部的空气时就能使其变成透明的。有时可在制品底下一层衬以乳白色的有机玻璃板，使制品看起来更美观。

2.4 典型制品

嵌铸成形的典型制品包括工艺美术品、生物或医学标本、封装各种电器（如变压器）和精密电子元件等。以人造琥珀制品为例。人造琥珀系仿造天然琥珀的样式，把昆虫、花卉、鱼虾等包裹在透明的高聚物中，其形、色与天然琥珀非常相似，所以称人造琥珀。该产品以甲基丙烯酸甲酯（以下简称单体）为原料，经本体聚合把植物花卉、昆虫、鱼虾等包埋在晶莹透明的聚甲基丙烯酸甲酯聚合物中。产品型坯经削磨抛光处理后，变成具有一定欣赏和保存价值的精美工艺品。

生产人造琥珀的原料及典型配方见表2.18-10。

（1）预聚制浆

把原料、辅料计量后投入预聚釜中，开动搅拌升温至90℃，然后关闭热源，通冷却水，保持80℃恒温，转化率达到10%左右，冷却到30℃卸出浆液。

表2.18-10 人造琥珀的典型配方

物料名称	配比（质量比）	物料名称	配比（质量比）
甲基丙烯酸甲酯	100	硬脂酸	0.1
偶氮二异丁腈	0.02	着色剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	4		

（2）被包埋物处理

1）昆虫类等，例如蝴蝶、金龟子、蜻蜓等经整形处理，使其保持活着时栩栩如生的姿态，放入烘箱内脱水定形，时间4～8 h，温度40～60℃。加热温度和时间视形体大小而定。

2）螃蟹、动物躯体等不能经受常压干燥或真空干燥，先将螃蟹、动物放入乙醇中浸泡24 h左右，然后干燥脱水，使其有生物的真实感，即形态、色彩跟活物一样。另一种方法是将动物冷冻至－30℃后再真空干燥。

3）金鱼等软体动物处理起来十分困难，不能使用直接烘干法脱水定型，可依次在30%、50%、80%、100%的甘油中各浸一天，把内部的水分都抽出来，然后取出用吸湿纸把表面吸干即可用于嵌铸。也可在甲醇溶液中浸泡48 h左右，取出后用单体浸洗，随后进行包埋。

4）嵌铸花草等植物时，通常的干燥会使其变形或变色。如果将其埋在干燥的硅胶中，数日后取出，可使形状和颜色不变。再一种方法是用已调好pH值的叔丁醇抽提花中的水分，被抽提的花从叔丁醇中取出后可放在吸湿纸上并一齐放入真空干燥器中脱除叔丁醇，这种花可在真空下保持数年不变。

（3）包埋聚合

1）包埋前的准备工作　先在模具型腔内喷涂一薄层硅油脱模剂，放入烘箱中烘干备用。

2）浇浆液包埋　在模具中浇入第一层浆液作底层，厚度视产品体积大小而定。放入烘房中引发聚合，待单体浆液聚合成硬膜后，摆放被包埋物，随后分数次浇入浆液。

3）工艺条件　聚合温度40℃左右，时间4～6 d。

（4）削磨处理

包埋聚合生成的人造琥珀型坯，按产品造型设计进行削磨抛光处理。使用普通车床、砂轮机、布轮抛光机即可完成。

（5）阻聚剂的分离

1）碱液洗涤法　将1%～5% Na_2CO_3或NaOH溶液加入被洗涤单体中，摇晃、静置、分层至液体不呈色为止。再用水洗之呈中性，分离出单体，用无水硫酸钠干燥。碱液用量为100份单体加入5%的NaOH水溶液20份。

2）蒸馏法　处理大量的此类单体用蒸馏法进行分离。

本产品尚无国标和部标，各厂家多执行地方标准。人造琥珀产品应基本达到：

① 产品造形要新颖别致，美观大方，被包埋物间彼此配合适宜；

② 被包埋物形态要有艺术情趣，耐人欣赏，不可残缺；

③ 被包埋物不得有亮斑；

④ 产品内部无气泡、裂纹；

⑤ 产品晶莹透明，无杂质灰尘。

生产此类产品的小型厂家很多。

3 搪塑与蘸浸成形

搪塑又称涂凝模塑或涂凝成形。它是用糊塑料制造空心软制品（如玩具）的一种重要方法。该法是将糊塑料（塑性溶胶）倾倒到预先加热至一定温度的模具（只用阴模）中，接近模壁的塑料即会因受热而胶凝，然后将没有胶凝的塑料倒出，并将附在模子上的塑料进行热处理（烘熔），再经冷却即可从模中取得空心制品。搪塑的优点是设备费用低，生产速度高，工艺控制也较简单，但制品的厚度、重量等的准确性较差。

蘸浸成形又称蘸浸模塑，其法与搪塑大体相似，不同的是所用模具是阳模而不是阴模。

3.1 原料

配制用于搪塑和蘸浸成形的糊塑料（溶胶塑料）的组分主要有树脂、分散剂、稀释剂、凝胶剂、稳定剂、填充剂、着色剂、表面活性剂以及为特殊目的而加入的其他助剂等。

目前糊塑料所使用的树脂主要是聚氯乙烯塑料。

糊塑料由悬浮体变为制品的过程是树脂在加热下继续溶解成为溶液的一个过程，一般又将其分作“胶凝”和“熔化”前后两个过程。

胶凝阶段是从糊塑料开始加热起，直到由糊塑料形成的薄膜出现一定力学强度为止，在这一阶段中，由于加热，树脂不断地吸收分散剂，并因此而发生肿胀。在此过程中，糊塑料中的液体部分逐渐减少，而其黏度则逐渐增大，树脂颗粒间的距离也越靠近，终于使残余的液体成为不连续相而包含在凝胶的颗粒之间。在更高的温度和更长的时间下，残余液体也被吸收或挥发（指有机溶胶与凝胶），糊塑料因而成为一种表面无光和干而易碎的物料。此时可认为胶凝阶段已达到终点，其温度通常都在100℃以上。

熔化是指糊塑料在继续加热下，从胶凝终点发展到力学性能达到最佳的一段时间内的物理变化。严格说来，这里的“熔化”并不等于固体物质的真正熔化。在这一阶段中，肿胀的树脂颗粒先在界面之间发生黏结，也就是所说的“熔化”；随之界面越来越小以致全部消失，这样树脂也逐渐由颗粒的形式而成为连续的透明体或半透明体。“熔化”完全后，除色料和填料外，其余的成分都处于一种十分均匀的单一相，而且在冷却后能继续保持这种状态，因此，就会具有较高的力学强度。熔化的最终温度约175℃左右。

3.2 设备与模具

搪塑和蘸浸成形可以用恒温烘箱进行间歇性的生产，也可以采用洞道式的加热方式进行连续生产。

搪塑所用的模具大多是整块阴模并在一端开口，通常都由电镀法制成。制造时先用黏土捏成制品的形样，再用石膏翻制成阴模（为脱模计，有时需将石膏阴模作成几个组合块），然后用熔化的蜡（熔点40～60℃的石蜡60%～70%，硬脂酸40%～30%）进行浇铸制得蜡质阳模。蜡模经仔细修整后涂以石墨或进行化学镀银（表面要求较高时多用镀银法），再进行镀铜。铜层厚度达1.5 mm左右时停止。加热把蜡熔化倒出，再进行清洗，锯去浇口，然后进行表面抛光及镀镍。所得模具经在180～200℃下退火2 h后即可投入使用。

蘸浸成形的阳模较易制造，制造模具的材料有铝、黄铜、钢材、陶瓷、玻璃等。

关于搪塑和蘸浸成形的制品造型设计及模具型腔设计的要求，基本原则大抵与注射成形相同，但更应注意的是：不能有过深的凸出、凹入或尖角，凸出或转弯部分的最高点应不超过主体部分，否则很容易使糊灌注不满而产生气泡；不能有显著的缩颈；进料口不能小于主体最大处的1/2，否则均难以脱模。

3.3 工艺

3.3.1 搪塑工艺

搪塑法的一般生产操作是将配制好并经脱泡后的糊塑料先注入已加热（约130℃左右）的模具中。灌注时应注意保持模具及糊的清洁，使整个模具型腔均被糊所润湿，同时还需对模具稍加震动以逐出其中的气泡。待糊塑料完全灌满模具后，停留约15～30 s，再将糊塑料倾倒回盛器中，这时模壁余下的一层糊塑料（厚约1～2 mm）已部分发生胶凝，随即将模具送入加热至160℃左右的烘箱内10～40 min，然后取出模具，用风冷或水冷（浸入水中约1～2 min）至低于80℃，即可从模具中取出制品。产品越大，时间相对应长些。制品的厚度取决于糊塑料的黏度、灌注时模具的加热温度和糊塑料在模具中停留的时间。如果单用预热模具仍不能使制品达到要求的厚度时，则可在未倒出糊塑料前对模具进行短时间加热（用红外线照射或将模具浸在热水浴中）或者可使用重复灌注的方法。生产上也有不用热模具而直接用冷模的，此时模具壁上所附着的塑料层则较薄。如用冷模而又需生产较厚的制品时，也可用短时间加热模具或重复灌注的方法。采用重复灌注时，在每次灌注后都应进行适当的热处理，但不能完全熔化，而只在最后一次灌注后再完成全部热处理过程，以避免制品发生脱层。重复灌注法在工艺上要麻烦一些，好处是可使制品减少带入空气的机会，并能较准确地控制厚度。用重复灌注法也可以生产内外层不同的制品，例如内层可以是发泡的，而外层则不是。

搪塑工艺对糊塑料的要求是：黏度适中（常在10 Pa·s以下），从而可以在灌入模具后使整个型腔表面都能充分润湿并使制品表面上微细的凹凸或花纹均能显现清晰，黏度过大则达不到此种要求，而过低则制品厚度太薄。由于搪塑制品多用作玩具，因而从配方上考虑要求无毒。制品应柔软，富有弹性，适当地透明，表面不易污染，容易用肥皂水清洗，增塑剂不易游移，有足够的强度及伸长率（使不易撕裂），加工过程中应有足够的稳定性，制品耐光稳定性应良好等。此外有时还加入少量填料（如低吸油值的碳酸钙），使制品呈半透明。

3.3.2 蘸浸工艺

蘸浸成形时将阳模浸入装有糊塑料的容器中，然后将模具慢慢提出，即可使其表面蘸上一层糊塑料，通过热处理与冷却后即可从阳模上剥下中空型的制品。用此法生产的制品有泵用隔膜、柔性管子、工业用手套、玩具等。

工业上用这种方法生产时，可采用流水作业，并用环形输送带加以连贯。用有机溶胶和塑性溶胶蘸浸一次所能制得的厚度分别为0.003～0.4 mm和0.02～0.5 mm，厚度的大小决定于所用糊塑料的黏度。如需厚度较大的制品，可用多次蘸浸、预热模具或提高糊塑料的温度来解决。用预热的模具进行蘸浸时，伸入浸槽的速度应很快，但提出的速度则与不预热的完全相同，通常约为10～15 cm/min。制品增厚的程度决定于模具的预热温度，在多数情况下，用150℃的模具蘸浸塑性溶胶所得制品的厚度约为1.6～2.4 mm。用提高糊塑料温度来增加制品厚度时，最高温度不应超过32℃，否则对余料的继续使用会有不良影响。

3.4 典型制品

3.4.1 搪塑玩具

用聚氯乙烯树脂糊，以搪塑法生产中空制品，广泛地应用在玩具工业。此种工艺可制成各种造型复杂、形态逼真、价格低廉的儿童玩具，市场广阔。

原料及典型配方见表2.18-11。

表2.18-11 搪塑玩具的典型配方

物料名称	配比（质量比）	物料名称	配比（质量比）
聚氯乙烯悬浮树脂	70	邻苯二甲酸二辛酯	45
聚氯乙烯乳液树脂	30	硬脂酸钙	3
邻苯二甲酸二丁酯	45	硬脂酸钡	1

生产工艺如下。

1）配制原料糊　将聚氯乙烯树脂过筛、称重；其他助剂按比例称重，把硬脂酸钙、硬脂酸钡、若干颜料和少量的增塑剂混合成浆，放在三辊磨上研磨到一定细度，然后将所用物料投入混合机内充分搅拌。温度控制在30℃，原料糊的黏度一般在10 Pa·s以下。将配制成的原料糊盛在容器中脱泡备用。

2）灌注模具　把原料糊灌注在模具中，轻轻振动模具使模内不存气泡。灌注时应保持模具和原料糊的清洁。

3）烘模及冷却出模　把盛满原料糊的模具送至烘房或烘箱内，烘烤一定时间，靠近模壁的原料糊形成凝胶层。将模具取出，倾倒出模内多余的原料糊。再把模具放入烘房或烘箱，使挂在模壁上的凝胶层完全熔融。烘房温度和烘模时间视模具壁厚和产品大小而定。将模具从烘房取出充分冷却，用高压气吹或真空吸法取出产品。

4）装饰　最后修整产品，用不同的塑料颜色勾画玩具外表或用其他物品装饰产品。

另有一种工艺，将配制好的原料糊灌入已加热到130℃左右的模具中，灌料时把模具稍加震动逐出气泡。灌满型腔后停留0.5 min左右，再将模内多余的原料糊倒出。此时模具内壁挂上一层原料糊渐成凝胶状，再把模具放入160℃的烘箱中加热10～40 min，使原料熔融塑化。取出模具浸入水中，待模温低于80℃时取出制品。此种工艺较前者简单，生产周期短，但工艺条件严格，质量不易控制。适合生产一些造型不太复杂的小型产品。

产品壁厚取决于模具的厚度、烘房或烘箱的温度、原料糊的凝胶能力和形成凝胶的时间。

本产品尚无国标和部标，各生产厂家一般执行地方标准。有很多中、小型厂家生产此类产品。

3.4.2 聚氯乙烯（PVC）卫生检查手套

一次性卫生检查手套基本上分为两大类别：一类为以乳胶为主要原料的乳胶卫生检查手套；另一类为以塑料为主要原料的塑料卫生检查手套，即PVC卫生检查手套。

PVC卫生检查手套所用原材料主要有以下几种。

1）PVC乳液法树脂如台塑公司的PR415、PR1069、美国的Good Rich 121和相当的品种均可应用。

2）增塑剂主要采用邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、己二酸二辛酯（DOA）或DOA/DOP混合物S-711均可，DOA耐寒性好，为加强产品耐寒性能，可酌量增加DOA用量。环氧大豆油既可用作增塑剂，还可以起到稳定剂的作用。

3）降黏剂采用美国Eastmen Kodak的降黏剂TXIB。

4）稳定剂以无毒有机锡为佳，日本TVS-8831、DAIKYO KASel8080亦可使用。

5）一般不添加填充剂，必要时可用活化后的碳酸钙。

6）为适宜安全卫生，采用改性玉米淀粉作隔离剂。

由于各种原料的来源与性能的不同和对PVC卫生检查手套使用上要求未尽一致，配方不可能完全相同，表2.18-12仅供参考。

表2.18-12　PVC卫生检查手套基本配方和原材料消耗量

原材料名称	配比	年产3 000万只消耗量/t	原材料名称	配比	年产3000万只消耗量/t
聚氯乙烯乳液树脂	100	180～190	环氧大豆油	3～6	6～12
增塑剂DOP	80～100	150～180	有机锡	2～3	4～5
降黏剂TXIB	15～20	27～38	玉米淀粉		10～12

PVC卫生检查手套可以采用手工生产，也可采用联动线生产。手工生产虽较简单，但成本高，难保产品质量的一致性。联动生产线包括清模、浸渍、塑化、卷边、脱模出产品后等循环工序，周而复始。

1）配料　按配方称量原料，投入搅拌机搅拌均匀后，检测黏度，以降黏剂调节到所需要求。随后泵入过滤桶过滤，再经脱泡储存桶真空负压脱泡后，送至浸渍槽备用。

2）浸渍　模具清刷后经导轨传至浸渍槽浸胶液至一定高度。浸渍槽溢流及淋滴落下的胶液均入回收槽。再泵回过滤、脱泡循环使用。

3）塑化　经浸渍后的手模，进入塑化炉，在220～250℃温度下干燥定型塑化。

4）卷唇、撒粉、脱模　出塑化炉的手模冷却后，经卷唇、撒粉，进入脱模段，人工脱下成品。模具经清刷再循环使用。

5）脱粉　为使脱模后的成品粉层干燥均匀，需经脱粉机脱粉后，转入检验、包装。

4 离心铸塑与滚塑成形

离心铸塑是将液状塑料浇入旋转的模具中，在离心力的作用下使其充满回转体形的模具，再使其固化定型而得到制品的一种方法。因而它所生产的制品多为圆柱形或近似圆柱形的，如轴套、齿轮、滑轮、转子、垫圈等。滚塑成形又称做旋转铸塑或旋转浇铸成形，其法是将定量的液状或糊状塑料加入模具中，通过对模具的加热及纵横向的滚动旋转，使塑料熔融塑化并借塑料自身的重力作用均匀地布满模具型腔的整个表面，待冷却固化后脱模即可得到中空的制品。离心浇铸与滚塑的区别在于前者主要靠离心力的作用，故转速较大，通常从每分钟几十转到两千转。滚塑主要是靠塑料自重的作用流布并黏附于旋转模具的型腔壁内，因而转速较慢，一般每分钟只有几转到几十转。但是两者的分界有时也并不是十分明显的。滚塑与离心铸塑生产的制品是类似的，但由于滚塑的转速不高，故设备比较简单，更有利于小批量生产大型的中空制品（如直径和高均达数米的容器等）。滚塑制品的厚度较之挤出吹塑制品均匀，无熔接缝，废料少，产品几乎无内应力，因而也不易发生变形、凹陷等缺点。

4.1 原料

离心铸塑所采用的塑料通常都是熔融黏度较小、熔体热稳定性较好的热塑性塑料，如聚酰胺、聚乙烯等。此外静态铸塑中所介绍的己内酰胺单体碱催化聚合也常用离心铸塑法成形。

滚塑工艺是从20世纪50年代后期开始出现的，最初主要用于聚氯乙烯糊塑料生产小型制品如玩具、皮球、瓶罐等。近年来在大型制品生产上也有较多的应用。对聚氯乙烯糊塑料的要求与搪塑成形相似。

4.2 设备与模具

离心铸塑时，根据制品的形状和尺寸可以采用水平式（卧式）或立式的离心铸塑设备。当制品轴线方向尺寸很大时，宜采用水平式设备，而当制品直径较大而轴线方向尺寸较小时，宜采用立式设备。单方向旋转的离心铸塑设备通常都用以生产空心制品，如欲制造实心制品，则在单方向旋转后还需在紧压机上进行旋转，以保证制品的质量。此外也有同时使模具做两个方向旋转的。

离心铸塑所用的模具通常用一般碳钢制成，因受力不大，故模具的壁厚可较小，这样也有利于减少旋转时动能的消耗。生产中通常是将模具固定于离心铸塑设备的壳体内，靠电动机经减速装置带动其旋转。所产生的离心力即基本决定了塑料在模具内所受压力的大小。离心力（F）的大小与模具转速（n）、模具半径（R）及熔融塑料的密度（ρ）是相联系的。

随着所用塑料品种和制品类型的不同，要求的离心力大小也略有差异，塑料熔体的黏度越大、制品的形状复杂时，要求离心力大些。通常离心力为0.3～0.5 MPa即可。由于所成形的熔融塑料的密度为定值，故当所生产制品的直径增大时，设备的转速可以低些；而生产小型制品时，则要求有

较高的转速。此外还应考虑到塑料自重的影响。在采用水平式和立式设备时，重力的影响是不同的。

滚塑成形所用的旋转机如图 2.18-6 所示。模具材质，小型的常用铝或铜的瓣合模，而大型的则多采用薄钢板制成。

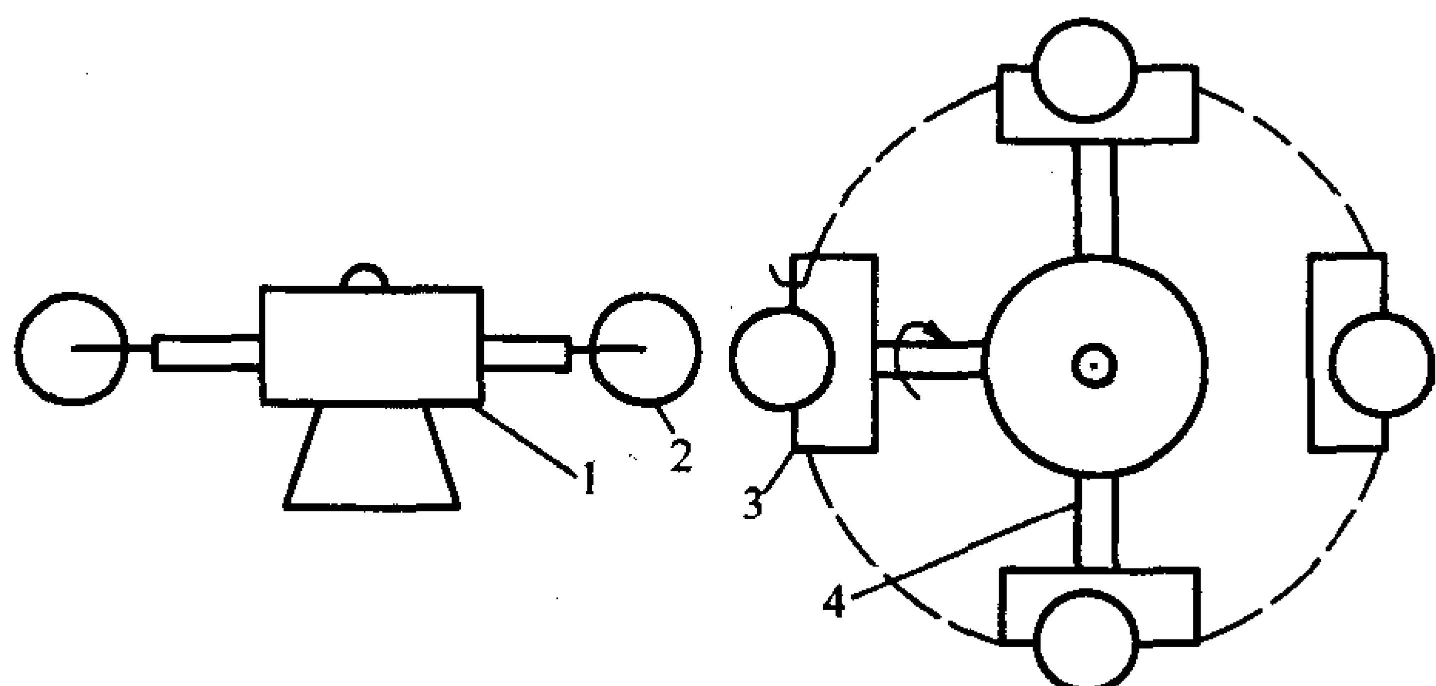


图 2.18-6 滚塑成形旋转机示意图

1—旋转机；2—模具；3—次轴；4—主轴

4.3 工艺

4.3.1 离心铸塑工艺

根据制品的形状和尺寸可以采用水平式或立式的离心铸塑工艺。

1）立式离心铸塑 图 2.18-7 为立式离心铸塑的示意图。铸塑时，首先用挤出机将塑料熔化并挤到旋转（约 150 r/min）和加热（高于塑料熔点约 20～30℃）模具中。由模具上部送入的惰性气体是为防止塑料氧化和清理模具用的。模具型腔上部留有相当大的空间（约为型腔的 10%～20%），这是用来储备塑料以便此后填补型腔的空余部分。当模具中已装入规定量的塑料后，停止挤出并提高挤出机的供料口，同时以高速（约1 500 r/min）旋转模具。经几分钟后，塑料中的气泡即会向模具的中央集中。此时停止模具的旋转并将它送到紧压机（见图 2.18-8）上。经过在紧压机上旋转（约 300～500 r/min）十几分钟后，型腔上部的储料即将气泡置换到型腔上部的储料部分。旋转时，模具内的塑料因受空气的冷却逐步由表及里地进行固化。储料部分所以需要加设绝热层的理由就在于保持这部分的塑料为熔融状态，以便填补型腔中空部分和型腔内塑料因冷却收缩而缺少的部分。模具由紧压机上卸下后，即从中取出粗制品并将它送到温度较低的烘箱内冷却，以便内应力降低到最小。粗制品在进烘箱时，其内部还可能存有熔态塑料，因此，在冷却时还会发生收缩。这种收缩仍需借储料部分的余料来填补。为使这种填补能顺利进行，必须戳破储料部分已经硬化的面层以使其与大气相通。经过几小时的冷却后，即用粗加工方法将储料部分多余的料截去。如果塑料是吸水性的，此时即应进行调湿处理。处理后的粗制品再经细加工即成为制品。

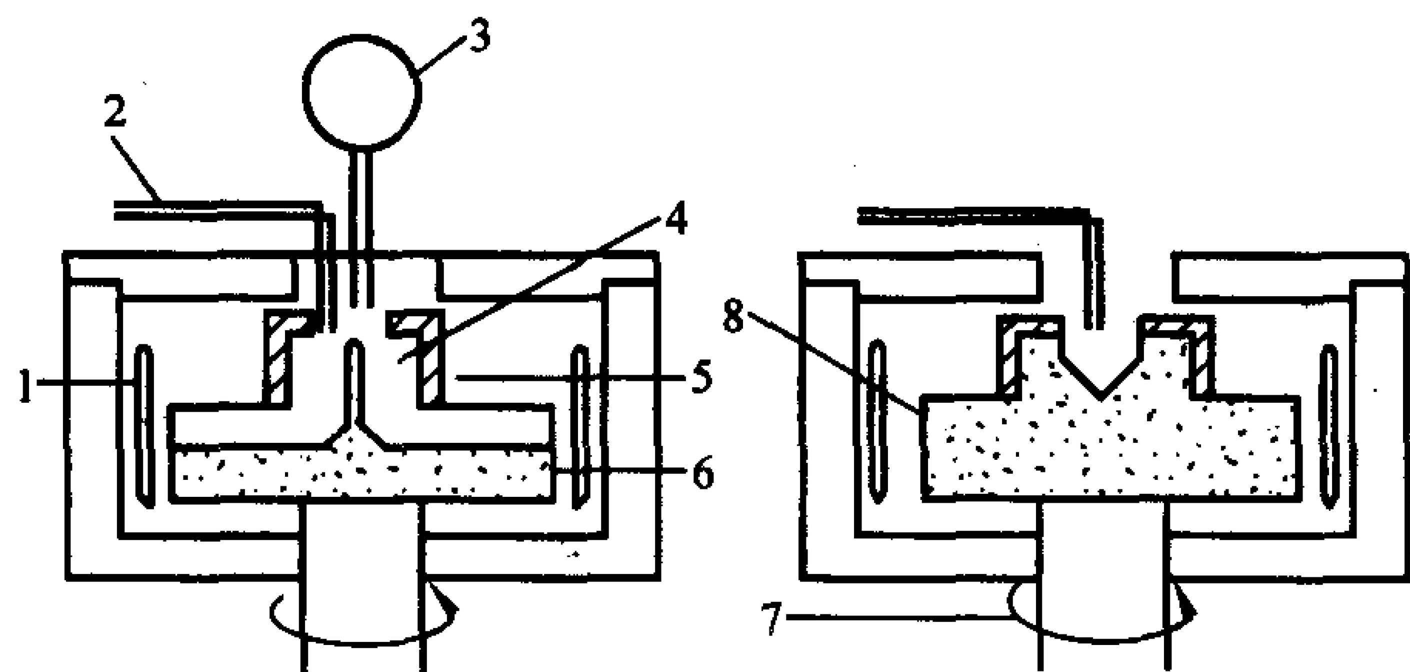


图 2.18-7 立式离心铸塑示意图

1—红外线灯或电阻丝；2—惰性气体送入管；3—挤出机；4—储备塑料部分；5—绝热层；6—塑料；7—转动轴；8—模具

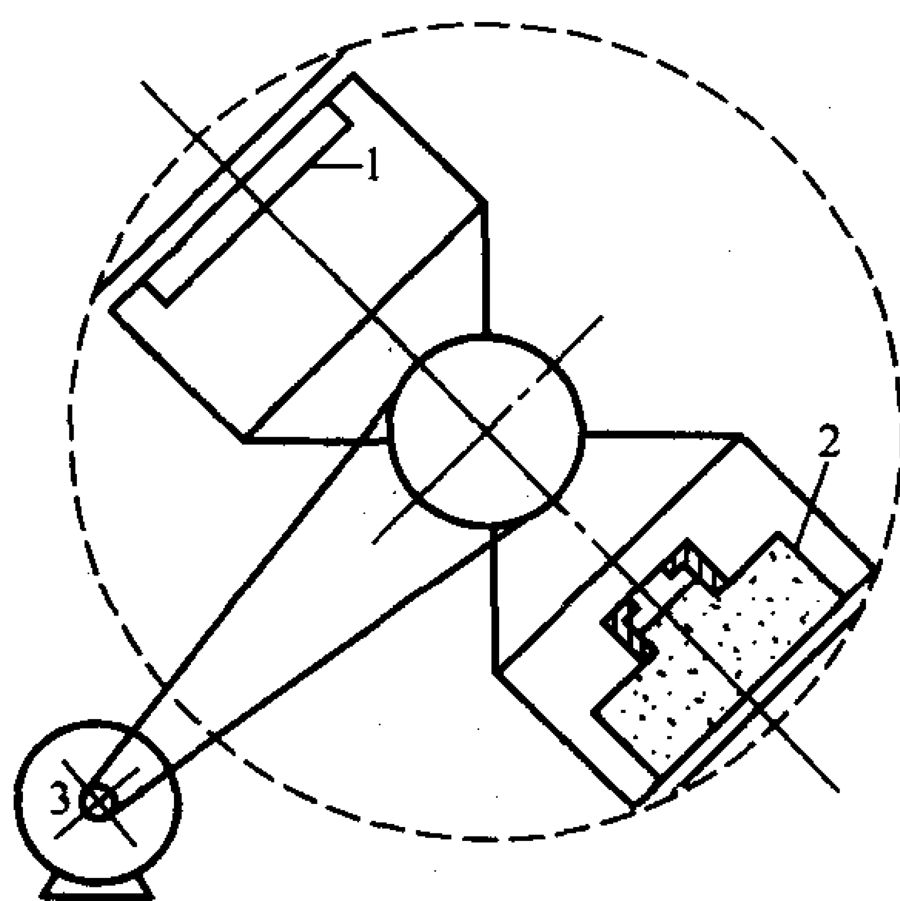


图 2.18-8 紧压机示意图

1—平衡重体或另一模具；2—带有塑料的模具；3—电动机

用于离心铸塑的挤出机，主要作用是塑化塑料，对它的要求并不高。

2）水平式离心铸塑 图 2.18-9 为一种水平式离心铸塑设备的示意图。模具的旋转用电动机经变速箱带动。模具外面有可移动的电加热烘箱。此种设备常用于碱催化单体浇铸尼龙轴承的成形。其工艺过程是将已加入催化剂并搅拌均匀的活性体原料用专用漏斗加入旋转的模具内，原料随即在离心力的作用下附着于模具型腔壁上形成中空的圆柱形。将电热烘箱移动使旋转模具悬于烘箱内，进行加热并控制活性原料在稳定的条件下聚合硬化。所得轴承的外径是由模具型腔的大小决定的（考虑一定的收缩率和机加工余量），轴承内径的大小则取决于加入活性体原料的量。

厚壁制品较薄壁者散热困难，生产厚壁制品时模内温度常会因聚合放出热量的积累而超过模外温度；而当生产薄壁制品时，模内温度大多达不到模外的温度。故烘箱温度应随制品厚度不同做相应的调整，使模具维持的实际温度符合要求。活性体加入模具后在该温度下保持 20～30 min 后停止加热，待温度降至 150～160℃时停止模具旋转，将制品与模具一起冷至 120℃即可脱模，再将制品放入烘箱内进行保温冷却。大型厚壁制品脱模后建议在沸水中煮 24 h，然后缓慢冷却以消除内应力。

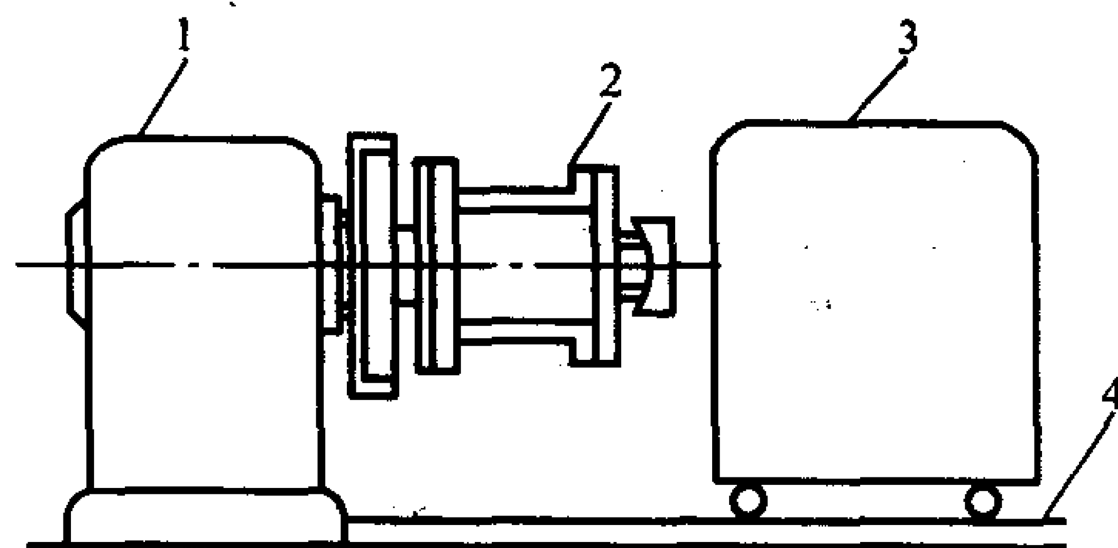


图 2.18-9 一种水平式离心铸塑设备示意图

1—传动减速机构；2—旋转模具；3—可移动的烘箱；4—轨道

水平式离心铸塑还用于生产聚烯烃的大口径管材，其管径所受限制较少，设备较简单，投资较低。缺点是管材的力学强度不如挤出成形高，生产周期较长。

与静态浇铸成形相比，离心铸塑的优点是：①宜于生产薄壁或厚壁的大型制品，如大型轴套。而用静态铸塑法则难以生产大型的薄壁制品。②制品无内应力或内应力很低，外表面光滑，内部不致产生缩孔。③制品较静态浇铸成形的精度高，机械加工量减少。④制品的机械强度（如抗弯强度、硬度等）较静态浇铸成形的高。缺点是工艺比静态浇铸成形复杂。与其他成形工艺比较，离心铸塑的优点是设备及模具简单，投资小，工艺过程简单，制品尺寸及重量所受限制较少，制品质量高；缺点是生产周期长，难以成形外形复杂的

精密制品。

4.3.2　滚塑工艺

滚塑成形中，用聚氯乙烯糊塑料生产小型制品时，先将定量的塑性溶胶塑料加入一个型腔可以完全闭合的模具中，然后将模具合拢并将它固定在能够顺着两根正交的（或几根互相垂直的）轴同时进行旋转的机器上（见图 2.18-6），当模具旋转时，即用热空气或红外线等对它加热。模具的旋转速度主轴约为 5～20 r/min，次轴的转速为主轴的 1/5～1，并且是可以调整的。靠模内半液态物料的自重而使其停留于底部。当模腔表面旋转而触及这些物料时，就能从中带走一层，直至积存的半液态塑料用尽为止。模内的糊塑料在一边随着模具旋转，一边受热的情况下，就能均匀地分布在型腔的表面，并逐渐由凝胶而达到完全的熔化。随着所用糊塑料的性质和制品厚度的不同，所需旋转、加热的时间约 5～20 min。塑料完全熔化后即进行冷却，然后开模取出完整的制品。

近年来，开始用粉状塑料代替液状或糊状塑料而用于滚塑成形的，这里也加以简单介绍。它所使用的品种主要有聚乙烯、改性聚苯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯及纤维素塑料等。其产品有用几种塑料生产的夹层结构制品。这类产品兼具有几种塑料的优点，如内外层为聚乙烯、中间层为发泡聚乙烯的储槽，用尼龙 11 作内层、聚乙烯作外层的储槽等。用特种牌号的聚碳酸酯生产大型容器（直径达 2.5 m）、车、船及飞机壳体或结构体。此外还有试验使用玻璃纤维增强的聚乙烯和用于热固性塑料（如聚酯、聚氨酯）等。目前使用较多的原料是线型低密度聚乙烯，工业上有专用的牌号。采用的设备如图 2.18-10 所示。其主轴 5 由电动机经减速机构带动。联轴器 4 是经常可折卸的。5 的转动同时使模架 2 及模具 3 旋转，其转速通常在 7～28 r/min。转速过高可能导致制品厚薄不匀。次轴 1 是靠主轴 5 经传动减速机构带动的，其转速为主轴的一半左右；整个装置是固定在支撑架 6 上，并通过导轮 7 可做来回移动。

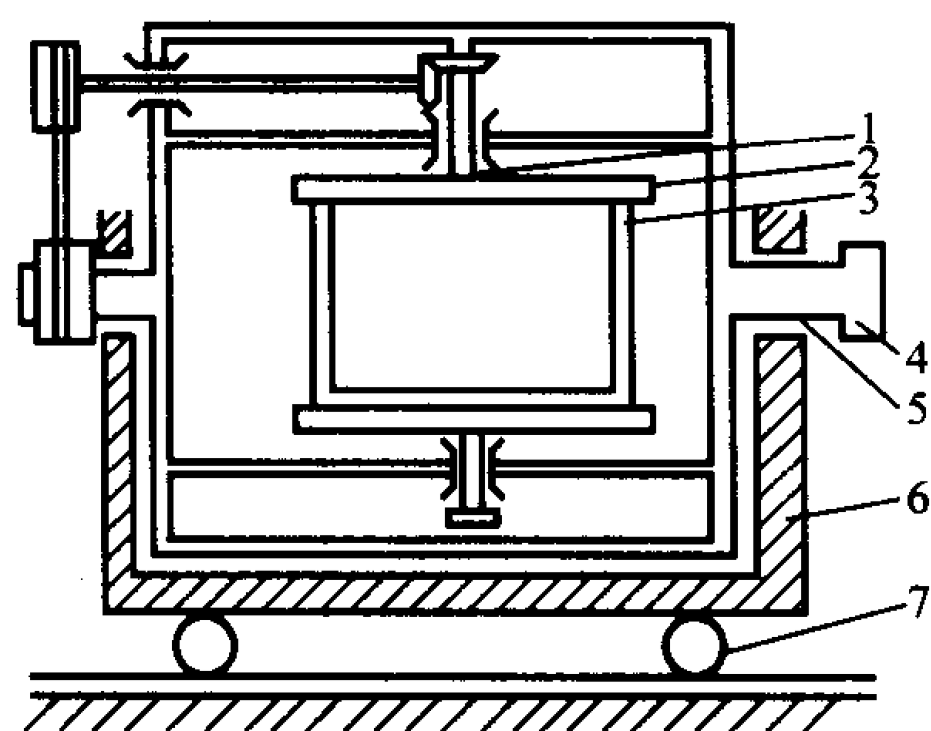


图 2.18-10　滚塑设备示意图

1—次轴；2—模架；3—模具；4—联轴器；
5—主轴；6—支撑架；7—导轮

成形时将配好的聚乙烯粉料加入模具并将其闭合，然后固定在模具架上。将装好模具的整个支撑架通过导轮推入已加热的烘箱中，并使联轴器与传动机构啮合。关闭烘箱，开动电动机，模具即在烘箱内做两方向同时的旋转。烘箱温度维持在 230℃左右。温度偏高可以加速物料的熔融，缩短生产周期，易于排出气泡，制品表面光洁程度较好。但温度过高则易使制品变色、降解等。保温旋转的时间视制品的大小、厚薄等决定。待物料全部熔融后，从烘箱中推出支撑架，但仍应在转动下自然冷却或喷水冷却后才可取得产品。某些加热下易氧化变色、变质等的塑料，如聚酰胺类，则应在惰性气体保护下进行整个操作。

适当选择脱模剂是重要的因素。如在制得产品前塑料还未充分固化即自动产生塑料与模具局部脱层（即脱模太早），则可使制品发生变形、卷曲。目前使用的脱模剂主要还是硅树脂类。

4.4　典型制品

离心浇铸与滚塑的区别在于离心浇铸主要靠离心力的作用，滚塑主要是靠塑料自重的作用流布并黏附于旋转模具的型腔壁内，滚塑与离心铸塑生产的制品是类似的。以滚塑成形（又称旋转成形）制成的塑料容器为例进行介绍。

旋转成形容器一般为大中型容器，如各种储槽、储罐、奶桶、农药桶、燃料箱、垃圾箱、水箱、邮箱、邮筒、集装箱等制品。可用于化工、食品、邮政、交通等各行业。此类制品具有壁厚均匀、尺寸稳定、无内应力、无接缝线、节省原料、成本低等特点。

聚乙烯是生产旋转成形容器使用最多的树脂品种，而高密度聚乙烯比低密度聚乙烯更为常用，近年来线型低密度聚乙烯也开始应用。用于旋转成形的聚乙烯，一般选用粒度为 30～70 目、熔体指数 MI 为 3～8 g/（10 min）的粉状树脂。表 2.18-13 列出部分树脂的要求。

表 2.18-13　用于旋转成形的部分树脂要求

树脂	生产厂家	型号	MI /g·（10 min）$^{-1}$	密度 /g·cm^{-3}
HDPE	中国辽化	GD7760	5～8	0.956
	日本三井油化	2100GP	7	0.957
	美国杜邦	7140	4	0.950
LDPE	中国前进	2F7B	7	0.923
	美国杜邦	1724	12	0.916
LLDPE	日本住友化学	GA401	3	0.935
	美国道化学	2440	4	0.935

旋转（滚塑）成形是将原料装入金属模具，模具由外加电源加热并不断进行双向旋转，物料受热熔融、黏附在模壁上，然后冷却固化，经脱模即得到与模具内表面形状相同的制品。生产工艺包括以下各部分。

1）旋转　旋转成形采用低速旋转，两轴的转速大多低于30 r/min，一般常用的转速为 4～20 r/min。两轴的转速比要根据制品的形状和模具的安装方式来确定，转速比最好选择非整数值，一般在 1:10 之间。

2）加热　装料后的模具在加热室内边旋转边加热，根据所用原料不同，一般加热温度控制在 205～315℃，加热时间 5～30 min。加热方法有热风法、熔盐法、红外辐射法和直接火焰法等，一般多采用热风法。

3）冷却　加热完毕后，将模具移到冷却室边旋转边冷却。一般先进行空气冷却（自然冷却或鼓风冷却），然后再进行水冷（喷淋或喷雾）。将模具冷却至室温。

4）脱模　为了顺利脱模要施用脱模剂，普通的脱模剂是硬脂酸锌粉末，施用一次可脱模 2～3 次。如用硅树脂、氟树脂等长效脱模剂，喷用一次可脱模几十次至上百次。

旋转成形容器目前尚无国标、部标，各企业执行地方标准。部分参考技术要求如下。

1）尺寸公差　旋转成形容器外形尺寸及壁厚的公差一般为 ±5%。

2）外观　容器表面应无明显色差，没有局部过热的热解痕迹和气泡。

3）弯曲试验　取 10 mm×100 mm 试片进行弯曲，两面都不得出现裂纹。

4）落锤试验　将容器适当部位用带有直径为 100 mm 圆孔的金属板垫住，然后用 3～5 kg 的铁球从一定高度向圆孔

中心部位自由落下，容器不得损坏。

主要生产厂家有抚顺市塑料四厂、黑龙江佳木斯塑料二厂、江苏东台县塑料厂。

5 流延铸塑成形

流延铸塑也是浇铸成形方法的一种，流延铸塑的生产过程是将热塑性或热固性塑料配成一定黏度的溶液，或用挤出机挤出熔体，然后以一定的速度流布在连续回转的基材（一般为不锈钢带）上，通过加热以脱掉溶剂并进而使塑料固化。从基材上剥离下来就得到流延法薄膜（铸塑薄膜）。其模具即为连续基材的平面。薄膜的宽度取决于基材的宽度，长度是可以连续的，厚度则取决于所配制胶液的浓度和基材的运动速度等。铸塑薄膜的特点是厚度小（最薄可达0.05～0.10 mm），厚薄均匀，不易带入机械杂质，因而透明度高，内应力小，多用于光学性能要求很高的塑料薄膜的制造，如电影胶卷、安全玻璃的中间夹层薄膜等，缺点是生产速度较慢，常需要耗费大量的溶剂，成本高，强度较低等。

5.1 原料

用于生产铸塑薄膜的塑料有：三醋酸纤维素，聚乙烯醇，氯乙烯和醋酸乙烯的共聚物，聚丙烯等，此外某些工程塑料如聚碳酸酯等也可用铸塑来生产薄膜。

5.2 设备

流延铸塑当前所用设备主要是带式流延机，也有采用大型镀银金属回转转鼓的。流延机是由回转的、表面无接头的、有镜面光洁度的不锈钢带（即溶液铸塑时的载体）及加热装置等组成。不锈钢带用两个回转的辊筒张紧并带动。带的宽度一般在1 m以上（决定了薄膜的最大宽度），长度约30 m，也有长达150 m的。在前回转辊筒处不锈钢带的上部有流延嘴。流延嘴的断面为三角形，宽度较不锈钢带稍小，其下部有开缝。

5.3 工艺

现以产量最大的三醋酸纤维素薄膜的生产工艺来进行说明，其过程主要包括：三醋酸纤维素溶液的配制、溶液的流延铸塑及干燥和溶剂的回收等。其流程如图2.18-11所示。

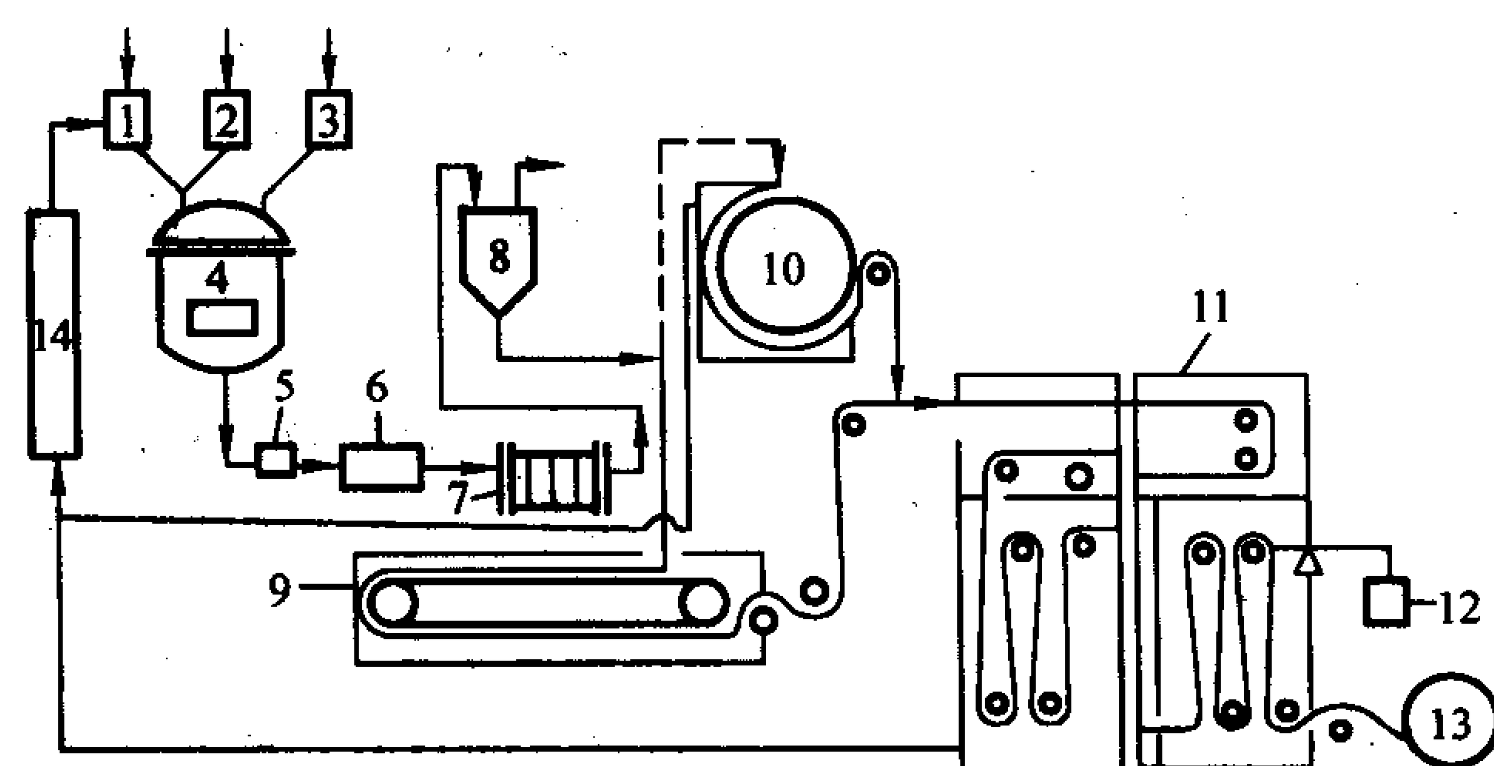


图2.18-11 三醋酸纤维素薄膜生产流程示意图
1—溶剂储槽；2—增塑剂储槽；3—三醋酸纤维素储器；4—混合器；5—泵；6—加热器；7—过滤器；8—脱泡器；9—带式机的烘房；10—转鼓机的烘房；11—干燥室；12—平衡用的重体；13—卷取辊；14—溶剂回收系统

5.3.1 溶液的配制

溶液的配制包括溶液各组分的混合及一定黏度均匀溶液的制造，去除胶液中的机械杂质及清除气泡等。

三醋酸纤维素应事先进行干燥，使含水量<1%，否则将严重影响胶液的质量并会对设备造成腐蚀。使用的溶剂一般都为混合溶剂，以便求得溶解度高、黏度低和有一定挥发速度的溶液。通常使用的溶剂组分有二氯甲烷、三氯甲烷、甲醇、丁醇等。此外有时也加入少量增塑剂（如三苯基磷酸酯、邻苯二甲酸二丁酯等）。例如可以采用的配方是：三醋酸纤维素100份，混合溶剂700份[其中90%（体积）的三氯甲烷，10%（体积）的甲醇]，增塑剂（三苯基磷酸酯）20份。溶液各组分是在混合器中配制的，配好后经过滤（用压滤机）并在恒温下（如30℃）静置8 h以脱去气泡，即可用作流延铸塑。

5.3.2 铸塑

配好的溶液送至流延嘴并从开缝处流布于不锈钢带表面上。从不锈钢带下边逆向吹入热空气（约65℃），使溶液逐步干燥。带有溶剂的气体从上部排气口排出并送至回收装置回收溶剂。溶剂回收常用冷冻回收及吸附回收两种装置，以尽量回收溶剂和安全生产。送入流延机的热空气主要是在回收装置排出的尾气中加入少量的新鲜空气并经过加热器而来，其气量和温度是可调的。溶液从流延嘴流布在不锈钢带上后即随之转动，由前辊筒上部绕至后辊筒上部，再绕至后辊筒下部，至前辊筒下部时，溶液已初步干燥并能形成薄膜，此时即与不锈钢带剥离，再送去进一步干燥。用镀银的加热金属转鼓时，转鼓的直径多在6 m以上，而宽度则在1.2 m左右。流延法薄膜的生产速度约在0.5～0.7 m/min。制造厚膜（最厚约达2 mm）时速度偏慢，反之则偏大。

5.3.3 干燥

从流延机不锈钢带上剥下的薄膜通常还含有15%～20%的溶剂，需再进行干燥。干燥薄膜的方法有烘干和熨烫两种。烘干的主要设备是长方形的烘房，通常都隔成几个部分，每个部分所保持的温度不一定相同，而且都可以调整。温度是顺着薄膜前进方向逐渐升高的，而后由高温突然变为低温。准备干燥的薄膜是在支撑辊、转向辊和卷取辊的帮助下通过烘房的。烘房所能容纳薄膜的长度很大，有的可达150 m。干燥后的薄膜所含的挥发物（大部分为水）应低于1%。熨烫法是利用一系列加热辊直接熨烫薄膜来达到目的的。与烘干一样，熨烫也应该在烘房中进行。某些流延设备其熨烫干燥辊筒是与流延部分紧联在一起的。

为不使空气中的灰尘污染薄膜而影响它的光学性能，薄膜的整个制造过程均应在十分清洁的环境中进行。

5.4 典型制品

5.4.1 透明聚酯薄膜

近年来随着流延铸塑法聚酯（PET）薄膜的广泛应用，三醋酸纤维薄膜的应用受到了较大的冲击，这种薄膜特别适用于制造照相底片、电影胶片等。

聚酯薄膜所用的聚酯原料，是以二元羧酸和二元醇类为原料，经酯化和缩聚而制造的。然而流延浇铸法在制膜时常因放电而使薄膜上形成缩孔、疵点等缺点。为此，生产厂家常在薄膜中添加微量的金属离子以降低薄膜的电阻，但在聚酯薄膜生产中引入添加剂后，会在一定程度上影响产品的透明度，为此又改在制造聚酯的聚合反应中，添加金属化合物和磷化物（日特公56-15730），其制备聚酯原料的典型配方见表2.18-14。

表2.18-14 聚酯原料的典型配方

配方Ⅰ		配方Ⅱ	
原料名称	用量（质量）	原料名称	用量（质量）
磷酸二甲酯	0.042 2份	磷酸二甲酯	0.042 2份
乙二醇	68.2份	乙二醇	68.2份

续表 2.18-14

配方Ⅰ		配方Ⅱ	
原料名称	用量（质量）	原料名称	用量（质量）
对苯二甲酸	165 份	对苯二甲酸	165 份
		A 三氧化二锑	0.05
		B 双（β-羟乙基）对苯二甲酸酯	2.5
		C 醋酸镁	0.128

酯化工序在设有多个精馏塔的完全混合槽和卧式多段槽中进行，缩合工序是在低压下运转的完全混合槽和卧式聚合器中进行。先在酯化的完全混合槽中加入配方Ⅰ中材料，将配方Ⅰ中材料混合成为浆状物，进行酯化，在酯化反应的卧式多段槽的后段，添加配方Ⅱ中材料 A；在缩聚工序的完全混合槽中，添加配方Ⅱ中的材料 B、C 的混合物。按一定聚合条件制得聚酯。

聚酯薄膜的制造通常是将聚酯树脂熔融挤出成为薄板，再纵向和横向双轴拉伸而成为薄膜。为改良薄膜的厚度均匀性和透明性，分别在挤出薄膜的 T 形模头与旋转的薄膜冷却辊上各自设立电极，在两电极施加高电压，使挤出的熔融薄膜带电，挤出成形膜因静电吸引作用被冷却辊所紧密吸附，因此改善了薄膜的均匀性，提高了薄膜的质量。

此类产品目前尚无国、部标准，各厂家执行各地方标准。对薄膜的性状要求是薄膜表面无异物和疵点，色调要一致，透明性良好，薄膜雾化值 $<0.20\%$（对应于 10 μm 的厚度）。

5.4.2 聚丙烯膜

流延铸塑法制得的聚丙烯膜由于性能优良，近年来也得到较大的发展。用这种方法制得的薄膜，纵横向的物理力学性能均衡，结晶度低，结晶部分的球晶细小，脆性低，挺括，透明，表面均匀。这种薄膜通常少有单独使用，而多与铝箔、镀铝聚酯膜、双向拉伸聚丙烯膜、牛皮纸等作多层复合，使之具有优良的综合性能。如高的气体阻隔性、良好的印刷性、热封合性、强度和外观等。广泛用于食品、药物、化妆品等的包装。

所用原料聚丙烯通常均有专用牌号，其熔体流动速率（MFR）较大。

生产过程通常由挤出机经 T 形模由模唇将熔融塑化好的聚丙烯流延吐出并迅速绕过流延辊及冷却辊使之急冷至接近室温，再由一系列辊筒使薄膜受到振荡，展平并经自动测厚、表面电晕处理、切边等再卷取收存。

为使聚丙烯能塑化良好，挤出机螺杆长径比常在 30 左右，挤出模头宽度一般在 1 200～2 000 mm。膜厚一般 10～200 μm，但也有厚达 0.4～0.6 mm 的。挤出熔体应充分均匀塑化，温度均匀一致，无杂质和未熔粒（加强过滤），以免膜上出现斑点或晶点。考虑到出模膨胀，模唇的间隙通常较要求的膜厚小 10%左右并且可以灵活调节。为了使膜的结晶度尽量降低，增加膜的韧性和透明性，从模唇挤出的聚丙烯，应以一定的角度，经很短距离后尽快贴在流延辊上冷却。流延辊的辊速可比挤出速度稍有提高。同时还采用压缩空气（一个宽度与膜宽相当、具有窄缝形出气口且与膜面呈一定角度和距离并可调的装置。该装置应保证有稳定而均匀的风压和风量）从上面吹出，使膜紧贴流延辊也同时使膜的上表面得到冷却，使薄膜厚度均匀、稳定，不致变形和在横向上收缩。薄膜再经冷却辊即可从离开挤出机时的 240～250℃冷至远低于 90℃，使之具有一定强度并避开了聚丙烯的最大结晶速率温度区。然后再经一系列传送导辊送向下一工序。挤出机出料温度不能过低，以免影响物料的良好塑化，但温度过高，特别是出模后未及时冷却，在空气中聚丙烯易发生高温氧化分解。因此流延辊应靠近模唇，使流出的热熔片坯尽快冷却，以提高膜的光洁程度，减少氧化，避免距离过大发生皱褶。流延辊温控制应使膜快速冷却，但辊温太低膜面缺少光泽，太高膜易粘辊，出现连续的横向强制剥离条纹。冷却后的薄膜在传送过程中，常安装振荡系统，使聚丙烯大分子松弛定型，增加平整度。聚丙烯是非极性聚合物，与其他材料的粘合、印花等均较困难，因此，冷却好的薄膜通常都采用高频高压电晕放电处理，使表面产生一定的碳基等极性基团和微细的凹坑。这样有利于消除膜上所带静电、改善热封合和黏结性能。电晕强度应有一定要求，过低效果不明显或放置后作用减退，过强的处理会产生大量 O_3，既影响劳动条件，也使膜面糙化、透明度降低甚至会被击穿。经电晕处理后的薄膜，可再经一组冷却辊进行冷却定型，防止受热收缩。这种膜的牵引和卷绕应速度适中。由于要求薄膜结晶度低、透明、挺括，在纵横向均不宜有明显的拉伸，卷取时如纵向拉伸明显，则纵向强度提高的同时横向易收缩发皱。所以膜应在等张力条件下牵引和卷取。

用这种方法生产的片材，纵横向强度较一致、收缩也较一致，厚度在 0.30～0.60 mm 的片材，常用于真空（吸塑）成形聚丙烯容器（杯、小盘等）。为了提高片材的熔体强度，加宽熔融的温度范围即加宽可成形温度的适应范围，减少片材的过大垂伸等，有时也采用在聚丙烯中加入少部分高密度聚乙烯的共混物来生产片材。这时挤出及成形温度均可适当降低，由于片材厚度较大，挤出、卷取等速度也应适当降低。

此外也将挤出流延成的聚丙烯薄膜同时涂覆在编织好的聚丙烯（或部分高密度聚乙烯）织物（布基）上，以改善编织物、袋、篷布等的外观及防水性能等。生产上也得到广泛应用，此时要求涂覆用聚丙烯树脂的流动性良好［MFR＝10～20 g/(10 min)］，工业上有专用牌号的产品。

6 铸塑成形制品常见缺陷及对策

6.1 铸型尼龙制品常见缺陷及对策

1）外表脱皮，粗糙度好。原因是：①模具（或烘箱）温度过高造成靠近模具内壁部分的物料先行缩聚，生成聚合体膜。而本体部分缩聚速度稍慢，缩聚过程中体积收缩，方向指向中心，于是靠模壁处的聚合体膜则易与本体部分分离，从而造成产品外表脱皮，影响粗糙度。②物料温度偏低，也会产生同样的结果。③模具内壁粗糙度好，模具粗糙度好。

对策为：①严格控制模具（或烘箱）温度及物料温度，温差不宜太大；②降低模具内壁粗糙度，模具使用前必须认真清理、烘干。

2）颜色发黄。原因是：①单体纯度不高；②物料氧化。包括单体氧化；NaOH 在空气中暴露时间过长，吸水过多，过多后使单体颜色变深；浇铸过程中，物料在空气中暴露时间过长，使物料变黄；出料时温度过高，引起物料氧化变黄。

对策为：①严格控制单体纯度，质量符合要求；②在操作过程中，尽量减少物料与空气接触，操作要快，时间要短，恒温缩聚时，模具尽可能密闭；③控制适宜的出料温度。

3）产生气孔。原因是：①NaOH 和助催化剂用量过多，缩聚速度过快，气泡难以逸出；②加入助催化剂时的温度偏高，使缩聚速度太快；③浇铸时操作不当，带入的气泡不能及时排出；④物料及模具温度（即缩聚温度）都偏高，熔体

中产生少量挥发性低分子物形成的气体未能排出。

对策为：①减少 NaOH 和助催化剂用量；②控制助催化剂加入的温度不宜过高；③浇铸时尽量注意避免带人空气；④控制适宜的模具温度和料温。

4）出现缩孔现象。原因是由于传热等原因，物料温度不够均匀，因此缩聚时体积收缩不均，造成缩孔现象，大型制件尤其容易产生。

对策为严格控制物料和模具的温度，控制缩聚速度，使体系的温度尽可能比较均匀。

6.2 有机玻璃板材常见缺陷及对策

1）厚度不均。原因可能是模具装配时尺寸控制不严格，模具内腔在受热、受压下发生的变形。对策为装配模具时严格测量尺寸，保证装配准确无误；模具材料的强度和耐热性要好。

2）制品中出现气泡、皱纹、凹陷等。主要由于局部聚合过快，放热很大，单体中的溶解气体及水分挥发而出现气泡及因不均匀收缩而出现皱纹与凹陷。对策为严格控制聚合温度，使聚合反应平稳进行。

3）表面产生裂纹。主要是制品聚合过程中产生的内应力过大所致。对策为将制品在70～80℃下烘3～4 h，可消除或降低制品的内应力，有助于提高制品表面抗裂性。

4）耐热性能较差。有机玻璃的耐热性较差是其主要缺点，原因是聚合体分子量偏低。为此铸塑时应适当延长低温聚合时间和提高最终聚合的温度，以提高聚合体的平均相对分子质量，将有助于提高其耐热性。

6.3 离心铸塑制品常见缺陷及对策

制品中出现气泡、皱纹、凹陷等，这是铸塑成形制品最常见的缺陷，主要是由于铸入模具中的塑料就带有较多气泡；单体中的溶解气体及水分挥发；以及局部聚合过快，放热很大，加上不均匀收缩而出现皱纹与凹陷。

铸入模具中的塑料带有较多气泡。原因是：①铸入塑料的反压力太低；②流入模具中的塑料有较多的折叠和波动；③熔融塑料的表面张力不大。带人的气泡会恶化制品的质量，所以要使模具旋转和经紧压机处理，以增加气泡的浮力，使能很快地脱除。从理论分析可知：①脱泡速率与气泡直径的平方成正比，而与塑料的熔融黏度成反比。因此，铸料入模的过程应设法避免小泡存在，在不影响制品质量的前提下，应尽量提高塑料的温度使其黏度降低。②脱泡速率粗略地与转速平方成正比，所以转速越快越好。③模具旋转时，气泡所受的压力与其离开旋转轴的距离平方成正比。由于气泡是可以压缩的，所以相同质量的气泡，离开旋转轴越远时，它的体积就越小。如果单从这一点来说，推动气泡的浮力是愈靠近旋转轴而愈大。但是气泡向心力又与气泡离旋转轴的距离成正比，因此，结合前一种情况，离开旋转轴过远或过近的气泡的逸出速率并不是最大的。

编写：阮文红（中山大学）

第 19 章　泡沫塑料成形

1　塑料发泡方法及其特点

1.1　物理发泡法

指应用物理原理实施发泡。包括有：①使惰性气体在加压下溶于熔融聚合物或糊状复合物中，然后减压放出溶解气体而发泡；②利用低沸点液体汽化使聚合物发泡；③溶解掉聚合物中可溶组分而成微孔塑料（通称溶解泡沫塑料）；④在熔融聚合物中加入中空微球，再经固化而成泡沫塑料（通称组合泡沫塑料）等。

1.2　化学发泡法

制造泡沫塑料时，如果发泡的气体是由混合原料的某些组分在过程中的化学作用产生的，则这种方法即称为化学发泡法。按照发泡的原理不同，工业上常用的化学发泡法有两种：①发泡气体是由特意加入的热分解物质（常称为化学发泡剂或发泡剂）在受热时产生的；②发泡气体是由形成聚合物的组分相互作用所产生的副产物，或者是这类组分与其他物质作用的生成物。

1.3　机械发泡法

又称气体混入法，是用强烈的机械搅拌将空气卷入树脂的乳液、悬浮液或溶液中使其成为均匀的泡沫物，尔后再经过物理或化学变化使其稳定成为泡沫塑料。机械发泡法中常用的树脂有脲甲醛、聚乙烯醇缩甲醛、聚醋酸乙烯、聚氯乙烯溶胶等。

无论是物理发泡法、化学发泡法或机械发泡法，其共同的特点都是待发泡的聚合物或复合物必须处于液态或一定黏度的塑性状态，泡沫的形成是依靠能产生泡孔结构的固体、液体或气体发泡剂，或者几种物质混合的发泡剂。针对某种聚合物，应根据其性质，选择适宜的发泡法与发泡剂，才会制成合格的泡沫塑料。

2　发泡工艺过程

发泡工艺过程按生产时反应控制的步序不同可分为一步法和两步法两种。下面以聚氨酯发泡生产为例加以说明。

2.1　一步法

一步法是根据所用配方将所有的原料（树脂、发泡剂、水、泡沫稳定剂、催化剂等）混合在一起发泡而形成泡沫塑料的方法。此法优点是原料组分黏度小、输送与处理方便、反应放热集中、生产周期短、生产设备简单。缺点是逸出较多有毒异氰酸酯气体、生产过程较难控制。以聚氨酯发泡生产为例，一步法生产流程如图 2.19-1 所示。

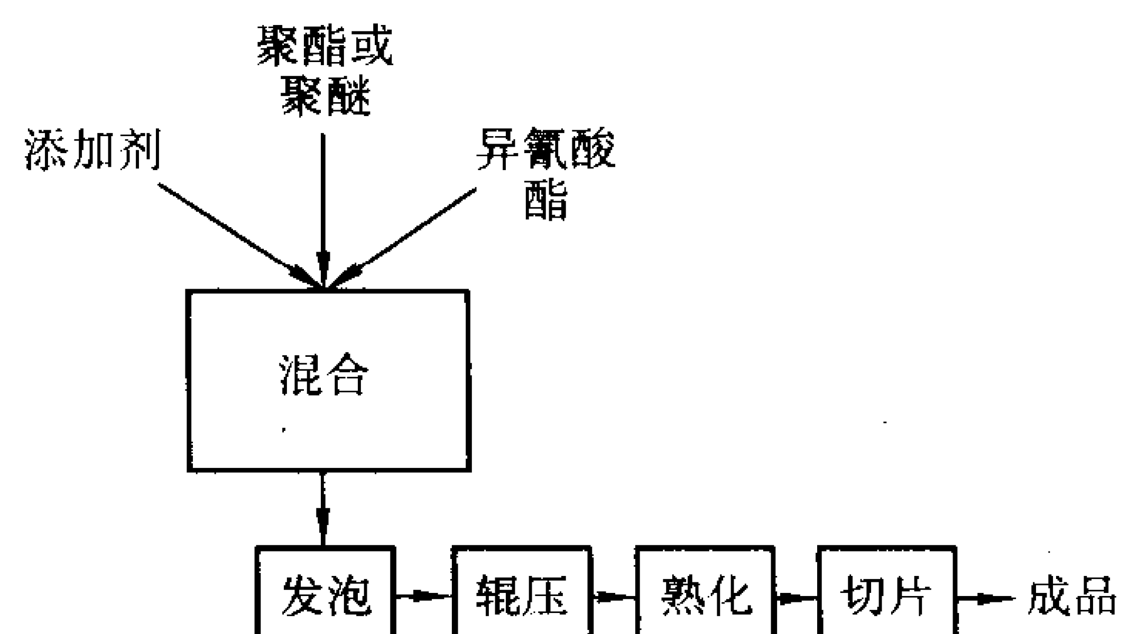


图 2.19-1　一步法生产聚氨酯泡沫塑料工艺过程示意图

2.2　两步法

两步法又分预聚法与半预聚法两种。预聚法是先使聚醚或聚酯与过量异氰酸酯反应，生成含有 NCO 端基的聚氨酯预聚体，然后再将其与其他助剂混合并发泡。半预聚法是使部分聚醚或聚酯先与所有的异氰酸酯反应，生成含有 NCO 端基的预聚体与未反应的异氰酸酯的混合物，然后再加入剩余的聚醚或聚酯与其他助剂混合并发泡。两步法生产流程如图 2.19-2 所示。

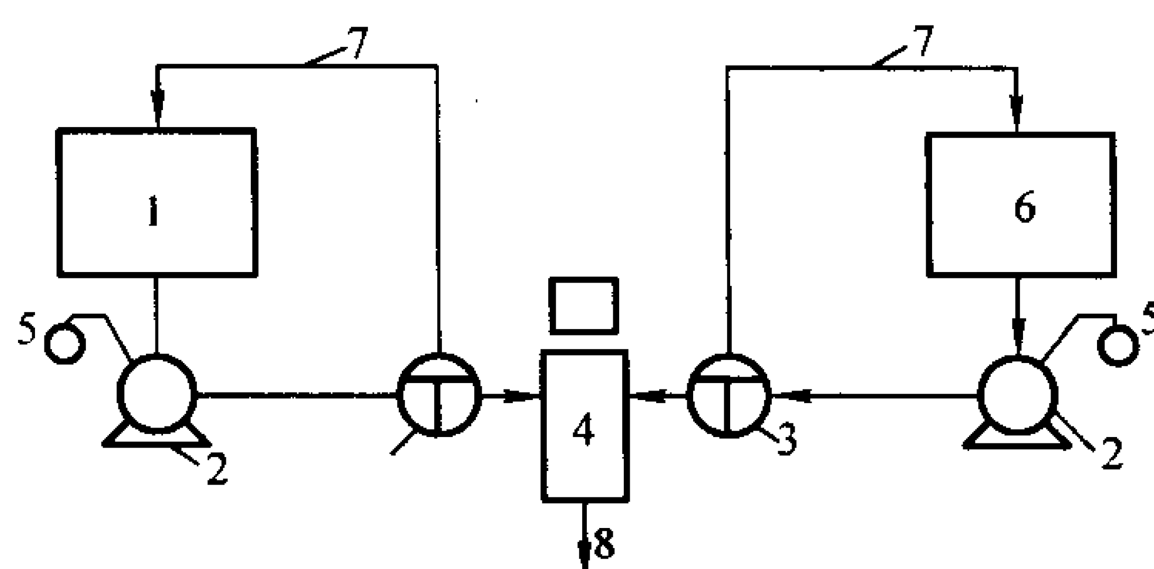


图 2.19-2　两步法生产聚氨酯泡沫塑料过程示意图

1—预聚体储槽；2—计量泵；3—三通阀；4—混合器；5—压力调整器；6—原料储槽；7—回流管线；8—混合物料出口

3　泡沫塑料成形原理

3.1　泡核形成

发泡剂在强烈搅拌下，均匀分散于液态聚合物或其复合物中；当化学发泡剂受热分解并释放气体或物理发泡剂受热气化时，反应物料中气体浓度迅速增大，很快达到过饱和状态，气体便由液相逸出并形成气泡。这些气泡仍分布在聚合物溶液中，并为浓稠液所包围，即形成气泡核。

泡核的形成阶段对成形泡体的质量起着关键性的作用，在熔体中若能同时出现大量均匀分布的泡核，将有利于得到泡孔细密均匀的优质泡体。为此，可以用加成核剂、表面活性剂及提高气体在熔体或溶液中的过饱和度等法来强化成核过程。

3.2　泡孔增长

在泡沫形成后，物料中仍有新气体不断产生，它由液相渗透到已形成的气泡中，使气泡膨大。某些气泡合并导致气泡扩大。此时气泡内压增高，包围气泡的黏稠液层变薄，整个泡沫系统体积不断增大，这便是泡沫增长阶段。影响泡孔增长的因素很多，如聚合物的分子结构、发泡剂和成核剂的类型和用量、熔体的黏弹特性、成形工艺及设备结构参数等。

3.3　影响泡孔结构的因素

3.3.1　泡沫的稳定

在泡沫增长期间，泡内气体不断增多，气泡内压逐步增高。泡壁层变薄时，如果泡壁强度不高，气体便冲破壁膜，导致整个泡沫坍塌。欲要留住气体，便要求壁膜保持足够强度，其实就是要求聚合物有足够分子量和（或）交联度，随同泡沫增长，部分情况下还发生聚合物交联反应，即凝胶化反应。所以在制备泡沫塑料时，一个关键问题是调节反应温度或催化剂、交联剂等助剂用量，严格控制泡沫增长与聚合

物凝胶化两反应速度的动态平衡，以保证泡沫稳定增长。聚合物凝胶化过快或过慢，都可能导致泡沫制品质量下降或使其变为废品。在某些泡沫塑料生产中，还使用表面活性剂，如硅油、磺化脂肪酸、磺化脂肪醇或其他非离子型活性剂，以降低气泡表面张力，利于形成微细气泡，减弱气体扩散作用，亦能促进泡沫平稳增长。有时根据需要，加入扩链剂，使聚合物发生扩链反应，以提高其分子量，增大泡沫强度，显著改善泡沫的稳定性。

3.3.2　发泡剂的选择

泡沫塑料的主要原料是树脂和发泡剂，发泡剂的选择是影响泡沫塑料泡孔结构的关键因素。发泡剂分为物理发泡剂与化学发泡剂两类。

（1）物理发泡剂

是指空气、惰性气体（N_2、CO_2 等）与低沸点液体，如一氟三氯甲烷、正戊烷、正己烷等。

（2）化学发泡剂

是受热能释放出气体（N_2、CO_2、NH_3 等）的物质。目前所用化学发泡剂分无机与有机两种。无机发泡剂主要是碳酸氢钠与碳酸氢铵，均为无毒无臭白色结晶粉末。分解温度分别为 100～140℃与 30～60℃。发气量分别为 267 mL/g 与 850 mL/g。释放气体分别是二氧化碳与水蒸气和二氧化碳与氨气。可用作酚醛与脲醛树脂的发泡剂以及聚氯乙烯与聚苯乙烯的助发泡剂。优点是价廉，不影响塑料耐热性，无增塑作用。缺点是分解速度受压力影响较大，与树脂不混溶，难以在塑料中分散均匀。有机发泡剂主要是受热时能释放氮气的物质，已有二十多种。

发泡剂主要特性叙述如下。

1）分解温度　开始产生气体时的温度。它应与树脂熔融温度相近。其次，发泡剂应在狭窄温度范围内迅速分解，即在热塑性树脂达到适宜黏度或热固性树脂达到所需交联度时均匀放气，否则很难制得密度均匀的泡沫体。最后，发泡剂分解必须在短时间内完成，以迎合泡沫体快速冷却定型，保证高效率生产或有效利用发泡剂。

2）分解速率　是随温度而变。有机发泡剂分解很快。例如三肼三嗪在 240～316℃下仅需 2～5 min 即完成分解反应。无机发泡剂分解慢，例如碳酸氢钠在 100～123℃下，需经 80 min 后才会分解完毕。

3）反应热　无机发泡剂分解为吸热反应。有机发泡剂分解为放热反应，例如偶氮二异丁腈与偶氮二甲酰胺的分解热分别为 1 465 J/g 与 360 J/g，会使反应物料温度升高，吸热反应则相反。为此工艺上需采取相应措施，否则影响泡沫制品质量。

4）发泡剂分解的抑制与促进　化学发泡剂可借助某些助剂调节其发气量和控制其分解温度与分解速率。例如磺酰肼系发泡剂，可借助磷酸酯或苯二甲酸酯系增塑剂来控制其分解速率。又如偶氮二甲酰胺分解温度较高（200℃），常加入铅、铜、钡等盐类来降低其分解温度（165～172℃）。

5）发泡效率　无机发泡剂的发泡效率比有机发泡剂低。少数有机发泡剂分解后的残留物对树脂有增塑作用，从而降低发泡效率，这对制造高发泡塑料亦不宜。例如偶胺亚胺二苯胺分解时，产生氮气与二苯胺，后者对某些树脂有增塑效应，使泡壁柔软而收缩，降低发泡倍率。

6）发泡剂并用　包括有机与无机发泡剂并用和化学与物理发泡剂并用，有利于制造高发泡塑料。例如用偶氮二异丁腈时，聚乙烯泡沫塑料密度不低于 0.05 g/cm^3，并用无机发泡剂碳酸氢铵后，其密度可降至 0.03 g/cm^3。又如用水作化学发泡剂时，PU 泡沫塑料密度不低于 0.02 g/cm^3，并用物理发泡剂氟里昂或二氯甲烷后，其密度可降至 0.008 g/cm^3。

3.3.3　适宜的泡体冷却速度

泡体的固化主要是通过冷却来进行的，采用较多的是用空气或冷却介质直接或间接冷却泡体的表面。但由于泡体是热的不良导体，冷却时常出现表层的泡体已冷却固化，芯部的温度却还很高的现象。因此用于发泡制品的冷却装置，其冷却强度和冷却效率都高于非发泡制品的同类设备，以使泡体及时固化定型。但冷却速度也不宜过快，特别是对收缩率较大的聚合物泡体，如果冷却时泡壁的收缩率过大，气泡中的气体来不及向外扩散，泡体就有破裂的可能。

4　泡沫塑料成形工艺过程及控制

4.1　机械发泡生产脲醛泡沫塑料

脲醛泡沫塑料大多采用机械发泡法制造。脲醛泡沫塑料的生产过程分树脂制备、发泡液配制、鼓泡与泡沫物固化四道工序。

4.1.1　树脂的配制

脲醛树脂的合成配方如表 2.19-1 所示。按此配方先将甲醛水溶液加入反应釜中，用 10% 的 NaOH 水溶液中和甲醛液将 pH 值调到 6.4～6.5。然后在搅拌条件下加入脲与甘油，并将反应物料加热至 70～73℃，反应釜中的温度将随放热反应而自行升高到沸腾（约 100℃）。沸腾持续 15 min 后，缓慢加入 10% 的甲酸水溶液，使物料的 pH 值降至 5.0～5.5。缩聚反应一直持续到物料黏度达到 0.025～0.030 Pa·s 时为止。然后用 NaOH 中和反应混合物使物料的 pH 值上升到 6.8～7.0。冷却至 20～30℃后，用水稀释使物料中的树脂含量达到 27%～32%，最后将树脂溶液放入铝制储槽中备用。欲要显著降低泡沫塑料的脆性，可用己三醇来代替甘油，其用量甚至高达 50 质量份。

表 2.19-1　脲醛树脂的合成配方

原　料	配比（质量份）
脲	100
甲醛水溶液（30%）	300
甘油（增塑剂）	20

4.1.2　发泡液的配制

发泡液是由表面活性剂、泡沫稳定剂、树脂固化剂与水所组成。为避免过早发泡，应先制成浓发泡液（含水量很小）。发泡液的配制设备为不锈钢容器。各组分注入后，在 20～30℃温度下，开动转速为 120 r/min 旋桨式搅拌器，搅拌至物料呈均匀溶液为止。发泡液的配方如表 2.19-2 所示。浓发泡液在送入鼓泡器的计量槽前，需要加水稀释，加水量是每升发泡液配方Ⅰ加 10 L 水，每升发泡液配方Ⅱ加 16 L 水。

表 2.19-2　发泡液的配方

组分名称	组分作用	质量份	
		配方Ⅰ	配方Ⅱ
二丁基萘磺酸钠	表面活性剂	10	—
石油碳酸钠	表面活性剂	—	33
磷酸	树脂固化剂	15	28
间苯二酚	泡沫稳定剂	10	3
水	溶剂	65	36

4.1.3　鼓泡

鼓泡设备是由钢或不锈钢圆筒与多桨式搅拌器所组成。鼓泡时，在搅拌器顺转条件下，往鼓泡器加入定量发泡液，2～3 min 后便产生大量泡沫。在 1～2 min 内加入定量树脂溶

液。继续搅拌 15～20 s 后，将搅拌器改成逆转并开启闸门，使泡沫物注入尺寸约 1 m×0.6 m×2 m 金属或木制的敞口模中。鼓泡设备经清水洗涤后即可进行下一轮操作。鼓泡过程亦可设计为连续作业方式。发泡液与树脂液的用量比约为 2:5，而每次装入的总料量则应根据其膨胀倍数确定，一般为鼓泡设备容量的 6.5%。

4.1.4　泡沫物的固化

将装有泡沫物的塑模在室温下放置 4～6 h，以便从模底沥除部分水（约为总料量的 14%）并使泡沫体得到一定程度硬化。然后由塑模中卸出泡沫体并将其放在托架的孔板上，将托架推上烘室，进行热处理。热处理条件一般是第一昼夜为 30～40℃；第二昼夜为 40～50℃；第三昼夜为 50℃。在处理期间，泡沫体既有化学交联作用，又有物理干燥作用（其水分由 80% 降至 12%）。所以温度必须严格控制，否则不易获得质量良好的制品。要想改善泡沫塑料的耐燃性，可在 100 份树脂液中加入 6.7 份 20% 的磷酸二氢铵水溶液。脲甲醛泡沫塑料的机械强度并不高，如需改善其强度，可往树脂液中加入亚硫酸盐纸浆或短玻璃纤维，后者用得较多。所用玻璃纤维的直径为 25 μm，长度为 5～10 mm，其用量约为树脂的 5%～7%。在鼓泡过程中物料体积膨胀 10 倍时可加入玻璃纤维，此时需将搅拌速度放慢到 20～30 r/min。加入纤维填料，虽然能改善泡沫塑料的强度、弹性与隔热性，但其密度却会显著增大。

采用上述机械发泡法工艺可制得块状、板状或粒状脲醛泡沫塑料制品。脲醛泡沫塑料的主要优点是质轻（约为软木的 1/10），热导率小（约为软木的 1/2）。加入磷酸二氢铵后，其阻燃性增高（在 200℃时焦化且不燃烧）。

4.2　物理发泡生产聚苯乙烯泡沫塑料

聚苯乙烯（PS）泡沫塑料大多以物理发泡剂制造，其制法有两种：①将粒状 PS 树脂送入挤出机中熔化，用高压加料器将液体发泡剂（二氯甲烷或氯甲烷）注入挤出机的熔化段。树脂与发泡剂经挤出螺杆转动而混合均匀，然后由口模挤出。发泡剂在减压下汽化，致使挤出物发泡而膨胀，最后经缓慢冷却与切割，即获得泡沫塑料产品如板、棒、管以及异型产品。②使用可发性 PS 粒料，通过蒸汽箱模塑法、挤出法与注塑法生产泡沫塑料。

4.2.1　可发性聚苯乙烯的制备

可发性聚苯乙烯是由 PS 树脂与发泡剂组成的半透明珠状物。发泡剂为正丁烷、戊烷、庚烷、石油醚或二氟二氯甲烷等，常用的是戊烷与石油醚。有时还加入少量柠檬酸单水化物和（或）硫酸氢钠等作为泡孔尺寸控制剂。此种珠状物的制备分为一步法与两步法。

1）一步法　是一种聚苯乙烯的特殊合成工艺，即将液体发泡剂加入苯乙烯悬浮聚合的反应体系中，最后便一步得到可发性 PS 珠粒。

2）两步法　是先合成普通 PS 粒料，然后将其倒入液体发泡剂中浸渍，直至发泡剂在珠粒中达到饱和为止。这种粒料的技术性能如表 2.19-3 所示。

表 2.19-3　可发性 PS 树脂的技术性能

项　　目	指　　标
清洁度①/颗	≤4
水分/%	≤2.5
挥发物/%	≤1.5
发泡剂含量/%	≥5
粒度（6～26 目）/%	≥75

① 每 10 g 树脂中的杂质黑点数。

4.2.2　泡沫制品生产过程

使用可发性 PS 粒料制造泡沫制品的生产过程，通常分为预发泡、熟化与模塑三道工序。

（1）预发泡

预发泡是靠加热使珠状物膨胀到一定程度，以便模塑时制品密度获得更大降低，并减小制品内部的密度梯度。经预发泡的物料仍为颗粒状，但其体积比原来大数十倍，通常称做预胀物。制造密度 0.1 g/cm³ 以上的泡沫制品时，可用珠状物直接模塑，而不必经过预发泡与熟化两阶段。

预发泡有间歇与连续两种方法。加热设备为红外线灯、水浴或蒸汽加热器。实际在工业上，大多采用连续法，其主要设备是连续蒸汽预发泡机。预发泡时，将可发性 PS 粒料经螺旋进器连续送入筒体内，预发泡温度一般控制在 90～105℃。预发泡容重可根据筒内温度、出料口高度与进料量三者配合来控制。温度高，出料口位置高，进料量小，预发珠粒容重就小。最大发泡倍率为 80 以上。

真空预发泡时，抽空时间、真空度、水量及其输入时间都至关重要。因此应由实验找到最佳值，确定合理工艺条件。最宜发泡温度 104～109℃，最大发泡倍率为 125～135。预胀物可不经熟化直接模塑。

（2）熟化

经预发泡的粒料，需要储存一段时间，吸收空气进行熟化，以防止成形后收缩。熟化通常在大型料仓或开口容器中进行。熟化温度 22～26℃，熟化时间根据容重要求、珠粒形状及空气条件而定，一般为 8～10 h。

（3）成形

常用方法是蒸汽加热模压法与挤出法。

1）蒸汽加热模压法　按加热方式又分为蒸缸发泡与液压机直接蒸汽发泡两种。①蒸缸发泡法适宜生产小型、薄壁与形状复杂的制品，即将预胀物填满模具后放入蒸缸中，然后通蒸汽加热成形。一般蒸汽压力为 0.05～0.10 MPa，加热时间为 10～50 min。预胀物受热软化，经膨胀互相熔接而成整体，冷却与脱模即得泡沫塑料产品。②液压机蒸汽发泡法适宜生产厚度大的制品如泡沫板。用气送法将粒料加入液压机的模具中。模具开有若干个 0.1～0.4 mm 的通气孔（或槽），它们不会被颗粒堵塞。当模腔装满预胀物后，直接通入 0.1～0.2 MPa 蒸汽，赶走珠粒间的空气并使料温升至 110℃左右，模内预胀物膨胀并粘接成整体。然后关闭蒸汽，保持一定时间（1～2 min），通水冷却并脱模。容重小与壁薄的制件，冷却时间短；容重大与壁厚的制件，冷却时间长。

2）挤出法　适宜生产泡沫片材与薄膜。当挤出物离开口模卸压后，立即气化膨胀形成很多泡孔，此时树脂中发泡剂的分解气体便进入这些泡孔，使泡孔继续膨胀。这样，经挤出吹塑便制得细密而均匀的泡沫塑料片材或薄膜。通常使用单螺杆挤出机，长径比为 18～20，压缩比为 2～4。压缩比小，发泡剂在螺杆内受压不足，使挤出物中存有较大泡孔；压缩比大，物料对气体的后推力增大，气体易从料斗逸出。螺杆与料筒的间隙宜小。螺杆头部呈鱼雷状，以利提高混合效率并防止料流脉动。机头口模应有一定压差，以防物料在模内发泡。挤出物离开口模立即发泡，且泡孔均匀地双向膨胀。此时发泡剂汽化吸热，致使树脂冷却，泡壁便有一定张力，从而有助防止气泡并孔。吹塑时，吹胀比为 3～6，并应较快牵引，使挤出物在张力下冷却，大分子沿牵伸方向定向，使制品物理性能增高。为此应严格控制牵伸温度、牵伸速度与冷却速度。

4.2.3　影响因素

影响泡沫制品密度及其他性能的主要因素有如下几点。

1）温度　在低于玻璃化温度下，发泡剂向外逸出，珠

粒不胀大。温度增高，聚合物转变至高弹态，发泡速度与发泡倍率增大。这是由于发泡剂汽化，形成泡孔，水蒸气渗入泡孔，孔内压力增高，孔壁层对拉伸的阻力减小所致。在更高温度下，聚合物的高弹形变分量减小而黏流（塑料）形变分量增大，孔壁强度下降，在发泡程度不大时即破裂，已膨胀的泡孔又出现回缩，因此发泡倍率必然很小。实践证明，可发性 PS 树脂的最佳发泡温度为 104～109℃。

2）时间　在恒定温度下，发泡倍率随着时间增长而增大，达到最大值后，又随着时间延长而减小。在较高温度下，最大发泡倍率随着时间增长减小的趋势更为急剧，原因是孔壁中细裂纹很快发展成粗裂纹，孔内压力迅速下降，使泡孔很快收缩。发泡与冷却时间随着温度而定。

3）聚合物分子量与分布　PS 树脂分子量越大，其拉伸取向能力、取向后强度、玻璃化温度与黏流温度皆越高，因此便可提高发泡温度，以获得更大的发泡倍率。用分子量分布窄（$M_w/M_n<2$）的 PS 树脂，发泡温度范围宽，发泡倍率大，泡孔强度高，孔壁极限厚度小，且制品质地均匀，断裂抗拉强度与相对伸长率皆高。

4.3　化学发泡生产聚氯乙烯泡沫塑料

聚氯乙烯（PVC）泡沫塑料分软质、半硬质与硬质三种产品。

4.3.1　生产原理

生产软质或半硬质泡沫塑料时，往 PVC 树脂中加入增塑剂、发泡剂、稳定剂以及其他助剂，调制成糊或塑炼成片或挤出成粒，而后定量地放入模具中，并在加压下加热。当树脂熔化成黏流态时，发泡剂分解放出气体，使树脂发泡，经冷却定型与开模，即获得孔径均匀的泡沫塑料制品。由于增塑剂的存在，泡沫塑料遂具有不同程度的柔软性。例如以惰性气体如二氧化碳气为发泡剂时，将配制的 PVC 糊送入加压釜，在搅拌下通入 2～3 MPa 二氧化碳气，待压力稳定至规定值后，将充气的 PVC 糊由釜底喷嘴放入塑模中，并在较短时间内送入 110～135℃烘室中烘熔，再经冷却与脱模，即得到泡沫塑料制品。

制造硬质泡沫塑料时，用溶剂代替增塑剂，使各组分混匀。加热成形时，溶剂挥发，所以泡沫体质地较硬。以惰性气体为发泡剂生产硬质泡沫塑料时，若溶剂用量小，就需施加很高压力（30～40 MPa），显然这对设备要求很高。如果使用大量溶剂，则溶剂脱除与回收都比较麻烦，不仅成本高，而且需采取严格的防火、防爆措施。所以惰性气体不宜用作硬质泡沫塑料的发泡剂。

无论软质或硬质泡沫体，皆需经适当热处理，以使其中泡孔进一步膨大。

4.3.2　原料与配方

（1）原料

制造 PVC 泡沫塑料所用的原料如下。

1）树脂　最好选用乳液树脂，其粒度细，易在室温下成糊，且带有表面活性剂，对成泡有利。为改善流变性能或降低成本，也可在乳液树脂中加入少量悬浮树脂。悬浮树脂物理力学性能好，但粒度粗，成糊性差，需加热配制糊料。制造高性能泡沫塑料时，可在 PVC 树脂中配入少量氯乙烯-乙酸乙烯酯、氯乙烯-氯代乙酸乙烯酯或氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、ABS、聚氨酯以及丁腈橡胶等。

2）增塑剂　常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、磷酸三甲酚酯等。考虑增塑剂与树脂的相容性、糊料加工性能以及塑料制品使用寿命，两种或多种增塑剂混合使用效果最佳。增塑剂对树脂的溶剂化能力太强，升温时糊黏度急剧增高，糊的胶凝温度（即失去流动性的温度）则降低，这对成泡不利。胶凝温度虽是树脂分子量与剪切黏度的函数，但它亦与增塑剂有关。糊的胶凝温度最好在 120℃以上，且应有较宽的范围，以利发泡剂彻底分解与发泡。除上述增塑剂外，有时根据需要，还可配入少量其他增塑剂，如环氧大豆油、环氧蓖麻油、低分子量氯化聚乙烯或氯磺化聚乙烯。制造硬质泡沫塑料时，不用增塑剂而用溶剂如丙酮、二氯乙烷等。

3）发泡剂　大多使用化学发泡剂，其分解温度应低于糊的胶凝温度，否则不能制出密度较小的泡沫体。若所用发泡剂分解温度较高，则可混入铅盐等类稳定剂来降低其分解温度。

4）稳定剂　PVC 树脂的常用稳定剂有碱式亚磷酸铅，碱式硫酸铅，硬脂酸的铅、钡、镉、锌、铝、钙等盐类，可根据生产工艺需要与制品性能要求选用。数种稳定剂并用，效果较佳。

5）其他组分　包括润滑剂、着色剂、填料等。根据不同需要，选择使用。

（2）配方

PVC 泡沫塑料的配方很多，不便赘述。现仅介绍典型的美国压制法生产的密度 64 kg/m^3 三种闭孔泡沫塑料和我国软质与硬质泡沫塑料的配方，如表 2.19-4 与表 2.19-5 所示。

表 2.19-4　密度 64 kg/m^3 闭孔型 PVC 泡沫塑料配方

原　料	配方（质量份）		
	软质 PVC 泡沫	半硬质 PVC 泡沫	硬质 PVC 泡沫
PVC 树脂	100	100	100
邻苯二甲酸二辛酯	70	20	—
磷酸三甲酚酯	50	10	—
环氧酯	—	10	—
丙酮	—	—	100
异丙醇	—	15	—
偶氮二甲酰胺	20	—	—
4，4′-氧代双苯磺酰肼	—	20	—
N，*N*′-二甲基-*N*，*N*′-二亚硝基对苯二甲酰胺	—	—	20
钡与钙盐稳定剂	5	3	10

表 2.19-5　聚氯乙烯泡沫塑料配方

软质 PVC 泡沫			硬质 PVC 泡沫	
原　料	配方[①]（质量份）		原　料	配方（质量份）
	面层	里层		
聚氯乙烯树脂	100	100	聚氯乙烯树脂	100
邻苯二甲酸二辛酯	25	20	碳酸氢钠（发泡剂）	1.2～1.3
邻苯二甲酸二丁酯	30	25	碳酸氢铵（发泡剂）	12～13
石油酯	—	20	亚硝酸丁酯（发泡剂）	11～13
偶氮二甲酰胺	5.5	5.8	硬脂酸钡（稳定剂）	2～3
碱式硫酸铅	3	3	磷酸三苯酯（增塑剂）	6～7
硬脂酸	0.8	0.8	尿素	0.9～0.92
颜料	适量	适量	三氧化二锑（阻燃剂）	0.8～0.82
			二氯乙烷（溶剂）	50～60

① 是用于某种软质 PVC 拖鞋的配方。

4.3.3 生产方法

（1）硬质泡沫塑料

主要采用压塑法成形。先按配方称取树脂、发泡剂、稳定剂、阻燃剂等固体组分，在球磨机内研磨 3～12 h，再加入增塑剂与稀释剂搅拌混匀，然后装入模具中。将模具置于液压机上，加压与加热使物料塑化成形。由模具中取出泡沫体，在沸水或 60～80℃烘室内继续发泡。最后泡沫体还需热处理 48 h [(65±5)℃]，才会定型成为产品。

（2）半硬质与软质泡沫塑料

可采用压塑、挤出、注塑与压延等法成形。压塑与压延法所加工的物料为糊料，挤出与注塑法所加工的物料则是预先塑炼并成粒的物料。有时压延法也使用粒料。

1）压塑法　包括配制糊料、装料入模、在加压加热下塑化与发泡、冷却、脱模以及泡沫体热处理等工序。按此程序生产的制品皆属闭孔型泡沫塑料产品。若将模具改为敞开式，即塑化与发泡在烘室里于不加压下进行，便可制得开孔型泡沫塑料产品。

各程序的具体操作条件，随着所用原料、制品厚度、模具形式以及加热方式不同而异。生产操作条件由实验结果确定，其大致范围是：发泡与烘熔温度为 120～180℃，时间为 10～30 min；制造闭孔型制品时的施加压力为 15～30 MPa；后烘温度 100～175℃，时间约 20 min。最近研究表明，软质 PVC 模压发泡的较佳工艺条件是捏合转速 2 000 r/min，时间 10 min；塑炼温度 135～140℃，时间 13 min；模压发泡温度 175～185℃，时间 6～8 min。

2）挤出法　其工艺有两种。①将粒料在低于发泡剂分解温度的料筒内，塑化并挤成一定形状的中间制品。然后在挤出机外加热发泡，使其成为产品。挤出螺杆参数是 $L/D=15$，压缩比 1:3。工艺条件大致是料温 < 140℃，料筒温度 125～140℃，膨胀烘室温度 175～205℃，膨胀时间 5～10 min。此工艺适宜生产高发泡塑料。②使用含少量发泡剂的粒料，以便在挤出机内实施发泡。挤出物料离开口模时膨大，经冷却后即成为产品。挤出工艺条件是料筒的 1～4 加热区温度分别为150～155℃、165～170℃、170～175℃、185～195℃，机头 175～180℃，口模 162～166℃。此工艺适宜生产密度 0.65 g/cm³ 左右的结皮泡沫棒材与板材。

（3）注塑法

仅限于制造高密度泡沫塑料制品，即低发泡制品。注塑设备通常以移动螺杆式为主，注塑工艺大体与普通注塑相同。控制的发泡因素，除发泡剂本身特性外，尚有料筒温度、螺杆背压等。注塑时，一般采用较高注射速度，以减少气体逸失，增大发泡倍率，并能制得表面光滑与芯层均匀的制品。注塑泡沫制品的表面层无气泡，从而保证它具有良好的物理力学性能与外观。料筒温度除影响气泡大小与数量外，对物料黏度影响亦很显著，且两者间的关系复杂。料筒温度偏低，物料黏度大，发泡剂分解不充分，物料流动亦不顺畅，因此制品密度增大或充模不满，但制品表面细腻却为其优点。料筒温度偏高，情况与上述相反。模具温度的影响是模温偏高，发泡倍率增大，制品表层变薄，芯层均匀，但制品冷却时间长，生产效率低。模温偏低，情况则相反。

（4）压延法

PVC 压延泡沫制品主要是泡沫人造革与泡沫壁纸。所用设备与工艺，和普通人造革与压延薄膜相同。

与其他泡沫塑料相比，采用化学发泡法生产的 PVC 泡沫塑料的强度、硬度与耐热性皆高，应用范围广泛。硬质低发泡塑料可代替木材，大量用于建筑与家具领域。目前我国 PVC 泡沫塑料制品如板材、凉鞋、拖鞋、人造革、壁纸等已有国家标准。

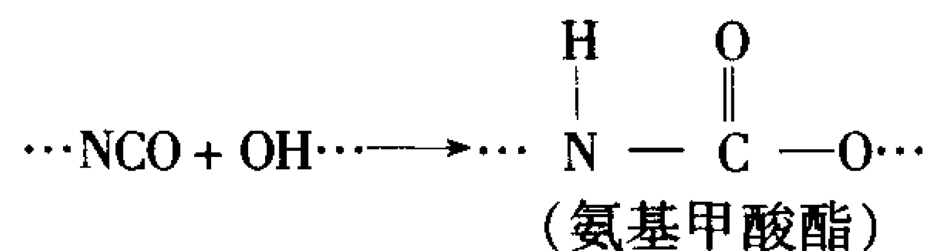
4.4 化学发泡生产聚氨酯泡沫塑料

聚氨酯（PU）泡沫塑料品种甚多，按所用原料不同，可分为聚醚与聚酯两大类；按制品软硬程度又分为软、半硬与硬质三种。

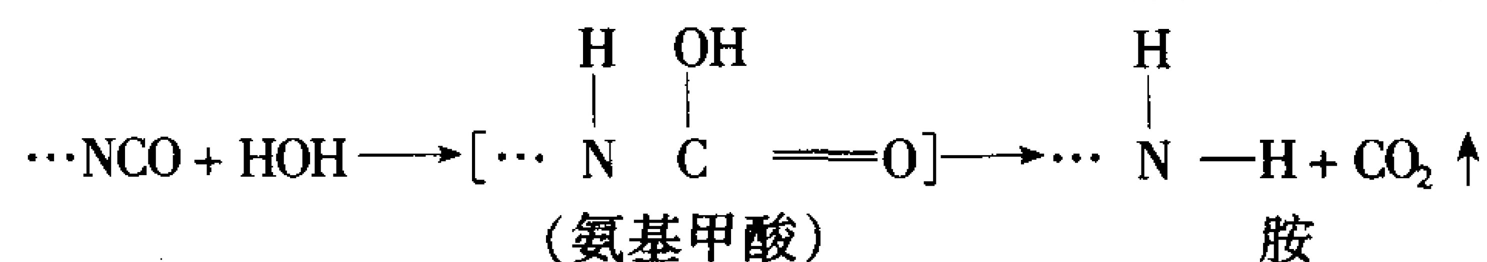
4.4.1 主要化学反应

PU 泡沫塑料大都以水为化学发泡剂，由多异氰酸酯与含羟端基的聚醚或聚酯反应而制得。整个制备过程始终伴随着复杂的化学反应，其中主要反应有如下五种。

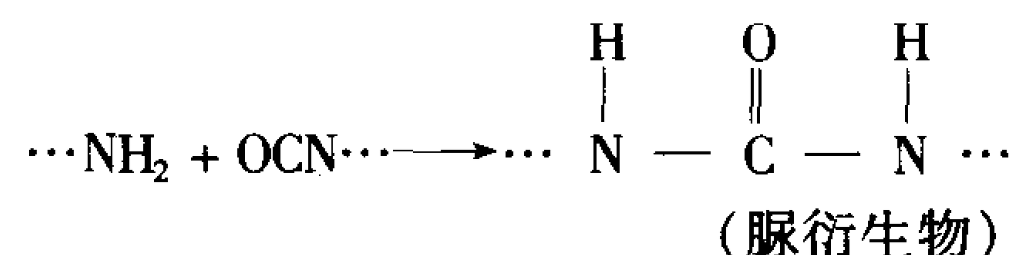
1）链增长　指多异氰酸酯与聚醚或聚酯生成聚氨酯的反应，即异氰酸酯与羟基间的反应。



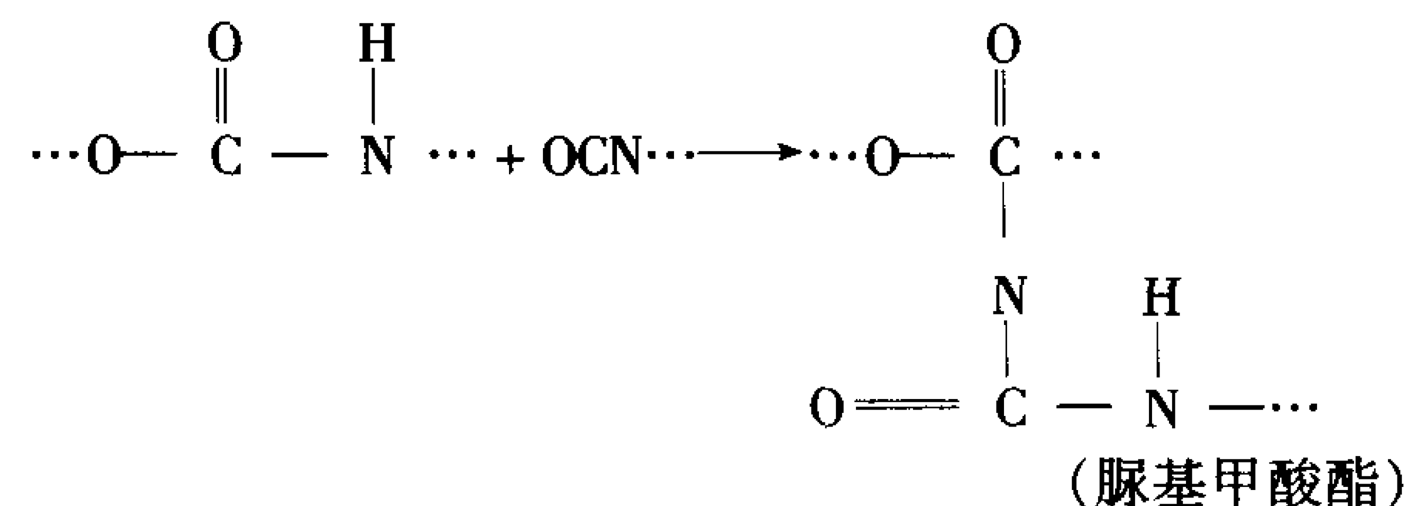
2）放气　指异氰酸酯与水作用放出二氧化碳的反应。



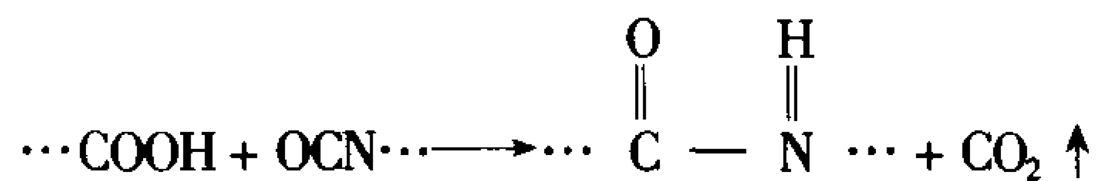
3）氨基与异氰酸酯的反应　这是胺与异氰酸酯作用形成脲衍生物的反应。



4）交联与支化　指异氰酸酯同氨基甲酸酯与脲衍生物的反应，这两反应使线型聚合物呈现支化与交联结构。



5）羧基与异氰酸酯的反应



所用原料聚酯如含有羧基，则它与异氰酸酯反应而放出二氧化碳。在制造 PU 泡沫塑料过程中，上述反应共起聚合与发泡两种作用，两作用应维持动态平衡。聚合快，发泡时物料黏度太大，不易制得泡孔均匀与密度低的泡沫制品。聚合慢，发泡快，气泡大量消失，亦难获得低密度泡沫制品。生产控制方法包括选择适宜催化剂及其用量，以及错开反应次序即采用两步法等。

4.4.2 原料与助剂

1）异氰酸酯　常用的是甲苯二异氰酸酯（TDI）、4，4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）和多苯基多次甲基多异氰酸酯（PAPI）。实际用得最多的是 TDI，它有 2，4-与 2，6-两种异构体。工业产品有单独 2，4-体，亦有 2，4-与 2，6-异构体的混合物，两者比例叫异构比。异构比越高，发泡与凝固反应越快，泡沫趋向闭孔结构，反之则趋向开孔结构。

2）羟端基聚醚与聚酯　聚醚通常是由氧化烯烃（环氧乙烷、环氧丙烷等）与多元醇（乙二醇、丙三醇、季戊四醇、山梨糖醇等）制成，聚酯则由二元酸（己二酸、癸二酸、苯二甲酸等）与多元醇（乙二醇、丙三醇、己三醇等）缩聚而成。制造软质泡沫塑料时，宜使用羟值低（54～57 mgKOH/g）、分子量高的聚醚或聚酯。制造硬质泡沫塑料时，宜使用羟值高（350～780 mgKOH/g）、分子量低的聚醚或聚酯。聚醚型泡沫塑料柔软、回弹性好。聚酯型泡沫塑料

抗拉强度高，耐油、耐溶剂与耐氧化性能较好。

3）催化剂 常用的是叔胺类与有机锡类化合物。此两类化合物均能加快异氰酸酯与羟基和异氰酸酯与水的反应。但相对来讲，胺类主要使异氰酸酯与水生成二氧化碳的反应加快，而锡类则主要使异氰酸酯与羟基的反应加快。生产中，经常同时使用两类催化剂，以收到协同效果，其用量约为聚醚或聚酯的 0.1% ~ 0.5%。常用的胺类化合物是 *N*, *N'*-二甲基苯胺、*N*-甲基吗啉、三乙胺与三亚乙基二胺等，锡类化合物是二月桂酸二丁基锡与辛酸亚锡等。

4）发泡剂 常用的是水与低沸点卤代烃，如三氟氯甲烷（F-11）、二氯甲烷等。水与异氰酸酯反应放出二氧化碳，使物料发泡，此反应为放热反应。改变水用量可调节泡沫塑料密度，一般用量为聚醚或聚酯的 2% ~ 4%。用量多，放热量大，导致塑料变黄、烧焦甚至着火。卤代烃在聚合过程中吸热而汽化，使物料发泡。生产硬质泡沫绝缘层时常用此种发泡剂，用量为聚醚或聚酯的 35% ~ 45%。生产高发泡软质塑料时，则使用水与卤代烃混合发泡剂。

5）泡沫稳定剂 作用是降低表面张力，以便制得结构均匀细孔泡沫塑料。此外，对提高泡壁强度、防止泡沫崩塌等亦有重要作用。常用的有水溶性硅油、磺化脂肪醇、磺化脂肪酸以及其他非离子型表面活性剂。

6）其他助剂 为提高泡沫塑料质量，常加入某些特殊助剂，例如在改善制品耐老化性时而加入二叔丁基甲酚防老剂；为使塑料有所需色泽而加入着色剂，为使之具有阻燃性而加入含卤、含磷有机衍生物或含磷聚醚树脂；为降低成本与减小收缩率而加入粉状无机填料等。

4.4.3 聚醚型泡沫塑料配方

PU 泡沫塑料历史悠久，聚醚型软质泡沫塑料最为普遍。一步法生产时，其常用配方如表 2.19-6 所示。

两步法生产时，预聚体的配方如表 2.19-7 所示。发泡时，混合料的配方如表 2.19-8 所示。

表 2.19-6 聚醚型软质氨酯泡沫塑料配方

组　分	规格	配比/%	泡沫性能
聚醚树脂	羟值 54 ~ 57 mgKOH/g，酸值 0.06 mgKOH/g	100	密度 ≤ 0.03 ~ 0.039 g/cm³，伸长率 ≥ 200%，
甲苯二异氰酸酯	水分 ≤ 0.1%，纯度 98%，异构比 65/35、80/36	35 ~ 40	抗拉强度 ≥ 0.1 MPa，抗压强度（25%）≥ 0.03 g/cm²，回弹率 ≥ 35
三亚乙基二胺	纯度 98%	0.151 ~ 0.20	热导率 ≤ 0.042 W/(m·K)
水溶性硅油	密度（20℃）1.03 g/cm³	1	压缩变形 ≤ 10%
二月桂酸二丁基锡	含锡量 17% ~ 19%	0.05 ~ 0.1	成穴强度（60%）≥ 30 kg
蒸馏水		2.5 ~ 3.0	

表 2.19-7 预聚体配方

组分	规格	配比/%	预聚体性能
聚醚树脂	羟值 56 mgKOH/g，酸值 0.05 mgKOH/g，水分 0.05%	100	游离异氰基为 9.6% 左右
甲苯二异氰酸酯	相对密度（25℃）1.21，纯度 98% 异构比 65/35 或 80/20	38 ~ 40	
蒸馏水		0.1 ~ 0.2	

表 2.19-8 发泡混合料配方

组分	规格	配比/%	泡沫性能
预聚体	游离异氰基 9.6%	100	密度 ≤ 0.03 ~ 0.036 g/cm³，抗拉强度 ≥ 0.1 MPa，伸长率 ≥ 225%，抗压强度（50%）≥ 0.003 MPa，回弹率 ≥ 35%，压缩变形 ≤ 12%，热导率 ≤ 0.04 W/(m·K)
三亚乙基二胺	纯度 98%	0.4 ~ 0.45	
二月桂酸二丁基锡	含锡量 17% ~ 19%	1	
蒸馏水		2.04	

4.4.4 生产方法

PU 泡沫塑料生产工艺，常按化学反应程序和制品形状与操作方式不同来区分。

（1）按化学反应程序分类

1）一步法 一步法生产流程如图 2.19-1 所示。此法优点是原料组分黏度小、输送与处理方便、反应热集中、生产周期短、生产设备简单。缺点是逸出较多有毒异氰酸酯、过程较难控制。

2）两步法 两步法生产流程如图 2.19-2 所示。此法优点是反应过程易控制，异氰酸酯逸出程度较小。缺点是所用设备比一步法复杂，生产周期长，预聚体黏度大，故连续操作不如一步法便利。

（2）按产品形状与操作方式分类

1）块状法 将各种原料与助剂分别装入储罐中，用计量泵按比例将各组分送到具有高速搅拌器的往复移动的发泡机混合头中，经剧烈搅拌混合的物料，由混合头底部不断落在连续向前移动的传送带上，传送带衬有纸张，物料在传送带上开始发泡，经烘道时发泡逐渐完全，最后形成大块泡沫体，剥去纸张，再经辊压与熟化，切成所需规格产品。块状法的关键是计量泵能长时间准确输送物料，混合头能快速地将物料混合均匀。

2）喷涂法 借助压力使各组分在喷枪内混合，然后把混合料喷在制件表面上而发泡。此法特点是适宜现场发泡。聚氨酯因粘接力强与绝缘性好，可广泛用喷涂法制作建筑结构、化工设备与车辆等的泡沫保温层与隔音层。

3）浇铸法 将混合物料定量注入涂有脱模剂（如硅油）的金属模中，在一定温度（如 120 ~ 140℃）下发泡，经一定时间（20 ~ 30 min）预熟化后脱模，再经后熟化得到产品。此法特点是可制造尺寸标准、形状复杂的产品，操作中毒性较小，物料损失少。

5 典型泡沫塑料制品

5.1 合成木材

在传统硬质聚氯乙烯（PVC）挤出工艺基础上，PVC 低

发泡挤出成形技术应运而生。利用这种技术所制造的材料密度轻、内部具有细微泡孔结构，表面类似于天然木材，被称为“合成木材”，其最大的应用领域是用来代替木材。

PVC合成木材的生产基本上采用两种挤出技术。较大截面的制品采用“塞路卡”可控膨胀挤出技术生产，较小的复杂截面则采用普通的自由发泡技术生产。

原辅材料包括：①树脂。PVC树脂最好选用乳液树脂，具体可见4.3.2部分。②改性剂。基于丙烯酸盐或ABS、MBS的改性剂通常用来改善泡壁的柔软性以增加制品的抗冲强度，另一重要作用是增加PVC熔体的弹性并使气泡结构改善。③润滑剂。基于丙烯酸酯和有机蜡的外部或内部润滑剂用来增加在螺杆中组分的胶化程度，并有助于表皮的形成。④发泡体系。可控发泡技术的发泡体系基本上是以无机体系（碳酸氢钠）为主，自由发泡技术和共挤出技术是基于有机体系，通常选择活化性能较好的偶氮二甲酰胺（简称AC发泡剂）。⑤热稳定剂。主要有锌、铅或镉无机盐或有机锡化合物，这种助剂既起到热稳定作用，又起到对发泡剂活化的作用。⑥填料与颜料。在发泡技术中使用填料和颜料不仅可以控制制品表面质量，降低成本，而且还对发泡过程起到辅助成核的作用。所以在发泡技术中使用的填料或颜料要控制其粒度不能太粗。

典型的配方和基本的加工工艺条件如表2.19-9所示。

表2.19-9　PVC合成木材的典型配方及工艺条件

配方		工艺条件
组成部分	kg/h	
PVC树脂（*K*值64～67）	45.6	熔体温度160～190℃，熔体压力71.8 kPa，最终制品密度0.8～0.9 g/cm³
稳定剂	7.34	
聚乙烯蜡	0.912	
地蜡	10.12	
硬脂酸钙	2.78	
填料	4.56	
偶氮二甲酰胺	0.6	

生产工艺过程包括将PVC树脂、助剂、发泡剂及其他添加剂本体混合，挤出发泡成形，冷却定型，牵引切割和成品堆放。

5.2　挤出聚烯烃片材

挤出聚烯烃片材可分为非交联型和交联型。

5.2.1　非交联型挤出聚烯烃片材

非交联型挤出聚烯烃片材的制备方法包括直接挤出化学发泡法、直接挤出物理发泡法。其典型的制备方法见表2.19-10。性能见表2.19-11。

表2.19-10　非交联型挤出聚乙烯发泡片材的制备方法举例

制备方法	配方举例（质量份）	工艺简述	特点
直接挤出化学发泡法	低压聚乙烯　100 凡士林油　0.1 碳酸氢钠　5	1）用发泡剂涂覆树脂粒子 2）将上述粒子在一定的条件下挤出成形成所需性状的泡沫塑料	此工艺可制成0.1～0.5 g/cm³中等密度的片材和薄膜
直接挤出物理发泡法	聚乙烯　100 硬脂酸锌　1 硅酸钙　0.5 聚苯乙烯　1 1，2-二氯四氟乙烷（发泡剂）　0.05～0.15 mol	将前四个组分混均匀后，喂入挤出机中与直接注入料筒的1，2-二氯四氟乙烷相混，在一定的条件下，挤入大气中发泡，即可制成聚乙烯发泡片材	此工艺可制成相对密度为0.03～0.016的片材、板、管和棒等发泡制品

表2.19-11　上海塑料制品十八厂非交联型挤出聚乙烯片材性能

项目	密度 /g·cm⁻³	压缩强度（压缩50%）/MPa	压缩蠕变 /%	使用温度 /℃
指标	≤0.045	≥0.06	20	70

5.2.2　交联型挤出聚烯烃片材

聚烯烃分子的交联通常是由加入的交联剂和助交联剂通过化学作用而得到的。交联剂的化学结构式为ROOH或ROOR′，由于分子中的—O—O—键的键能小而不稳定，在热和光的作用下容易分解生成游离基，从而引发交联反应。常用的交联剂有过氧化二异丙苯。助交联剂是为防止聚合物游离基的断裂、提高交联效果、改善交联聚合物的物理性能和操作性能而加入的一类物质，助交联剂都是多官能团的物质，如甲基丙烯酸乙二醇酯等。选择交联剂和助交联剂时要注意它们的活性氧含量、半衰期和活化能等特性值，并使交联剂的分解温度低于发泡剂的分解温度。

交联型挤出聚烯烃片材的制备方法见表2.19-12。交联型挤出聚烯烃片材的性能如下。

1）压缩性能　交联聚乙烯泡沫塑料的抗压强度高于软质聚酯类聚氨酯泡沫塑料而低于聚苯乙烯泡沫塑料，是属于半硬性泡沫塑料。交联聚乙烯泡沫塑料耐反复压缩性能优良，经10^5次压缩（每次压缩变形量为50%）后，永久变形量为15%左右，抗压强度（变形25%）的变化也相当小。交联聚乙烯泡沫塑料的缺点是压缩力撤除后并不立即复原，放置1星期后才能回复到原始状态。

表2.19-12　交联型挤出聚乙烯发泡片材的制备方法举例

制备方法	配方举例（质量份）	工艺简述
挤出-化学交联-化学发泡工艺	高压聚乙烯　100 过氧化二异丙苯　0.5 偶氮二甲酰胺　10	将化学发泡剂、交联剂（其分解温度低于发泡剂的分解温度）和树脂一起混炼均匀，挤出成形，然后加热，先使交联剂分解，树脂交联，接着使发泡剂分解，使树脂发泡，制成泡沫塑料。制得泡沫片材密度为0.05 g/cm³
挤出-辐射交联-化学发泡工艺	聚乙烯　100 偶氮二甲酰胺　10	将聚乙烯和化学发泡剂在低于发泡剂分解温度的温度下混炼均匀，然后以同样的温度挤成片材或薄膜，接着以剂量1～200 kGy的射线辐照，使之交联，再加热到发泡剂的分解温度以上，使发泡剂分解，树脂发泡而制成泡沫塑料。制得泡沫片材密度为0.05 g/cm³

2）水蒸气透过率　交联聚乙烯泡沫塑料的水蒸气透过率远远低于聚苯乙烯和硬质聚氨酯泡沫塑料。

3）热性能　交联聚乙烯泡沫塑料的热导率与聚苯乙烯和硬质聚氨酯泡沫塑料大致相同，高于非交联型聚乙烯泡沫塑料。它的最高使用温度为80℃，超过此温度则逐渐收缩，短时使用温度为100℃，最低使用温度为-84℃，但此时泡沫塑料变脆。

4）吸水性　交联聚乙烯泡沫塑料的吸水性比聚苯乙烯泡沫塑料低。

5）耐化学药品性　交联聚乙烯泡沫塑料耐化学性能优良，长期浸泡于四氯化碳、芳香烃、汽油或其他类似物质中，稍溶胀。长期浸于酸、碱中，无任何影响，强度也不变。

6）耐老化性能　交联聚乙烯泡沫塑料的耐老化性能优异。

5.3　软质聚氨酯泡沫套垫

软质聚氨酯泡沫套垫的生产一般采用一步法。主要的成形方法包括块状发泡、模塑发泡、沫状发泡和喷涂发泡等。

块状发泡配方实例见表2.19-13。其工艺是按配比，使各组分由料罐通过计量泵送入发泡机的混合头，充分搅拌均匀后注入衬有牛皮纸的输送带上，发泡，泡沫体经装有红外线热源（或其他热源）和排气装置的通道进行熟化，然后用切割刀具切成需要的长度即成半成品。半成品在室温下放置一段时间进行熟化后即可达到所需的强度，最后切去表皮，切割成所需的形状即成为软质聚氨酯泡沫塑料成品。

模塑发泡法的配方举例见表2.19-14，其工艺是用计量泵将各个组分按配比送入发泡机的混合头，经搅拌、混合均匀后，定量地注入模具内，反应发泡，熟化后取出，即为软质聚氨酯泡沫塑料制品。与块状发泡工艺相比，模塑发泡工艺不需要切割加工，边皮损失少，制造成本低，有利于自动化生产，特别适于生产批量大、形状复杂的产品。

沫状发泡工艺是将聚醚、表面活性剂、胺催化剂和水作为一个组分，用齿轮泵送入发泡机的混合头，将有机锡和聚醚作为另一个组分也用泵送入混合头，甲苯二异氰酸酯和二氟二氯甲烷（F-12）分别作单独组分，分别用泵和氮压送入混合头，上述物料迅速搅拌均匀后，用于制造块状泡沫塑料或模塑软质泡沫塑料制品。配方举例和工艺条件分别见表2.19-15和表2.19-16。

表2.19-13　聚醚型软质聚氨酯泡沫塑料块状发泡配方

组　分	配比（质量份）
聚醚（三官能团，相对分子质量3 000）	100
有机硅泡沫稳定剂	1.0
有机锡催化剂	0.45
N-乙基吗啡啉	0.4
三亚乙基二胺	0.05
水	3.5
三氯一氟甲烷	1.5
甲苯二异氰酸酯（TDI）（80/20）	42.5（TDI指数104）

表2.19-14　聚醚型软质聚氨酯泡沫塑料模塑发泡配方

组　分	配比（质量份）
伯羟基三官能团聚醚（相对分子质量3 000）	100
水	3.5
氟利昂-11	10.0
Dabco 33 LV①	0.45
N-乙基吗啡啉	0.60
辛酸亚锡	0.15
TDI（80/20）	44.90
有机硅泡沫稳定剂	1.0~2.0

①是三亚乙基二胺的二亚丙基二醇溶液，其浓度为33%，由Air Products公司生产。

表2.19-15　沫状发泡工艺的配方

组　分	配　比（质量份）	
	块状软质泡沫塑料	模塑软质泡沫塑料
聚醚（三官能团）	95	95
有机硅泡沫稳定剂	3.0	3.0
三亚乙基二胺	0.1~0.25	0.15~0.30
水	3.6~4.5	4.0~4.75
辛酸亚锡	0.15~0.30	0.05~0.20
聚醚（三官能团）	5.0	5.0
TDI（80/20）	指数103~105	指数103~105
二氟二氯甲烷总量/%	0.5~4.0	0.5~4.0

表2.19-16　软质聚氨酯泡沫塑料生产的工艺条件

项　目	工　艺　条　件	
	块状软质泡沫塑料	模塑软质泡沫塑料
聚醚等五组分的温度/℃	40±3	40±3
TDI的温度/℃	24±3	24±3
原料管线压力/MPa	0.55~0.62	0.55~0.62
压力控制装置的压力/MPa	0.34~0.41	0.34~0.41
输料总量/$kg \cdot min^{-1}$	5.4	5.4
沫状物体密度/$g \cdot cm^{-3}$	0.096~0.32	0.096~0.32
模温/℃		71
熟化条件	132℃，1 h 24℃，24 h	132℃，20 min，预熟化， 132℃，1 h，后熟化， 24℃，24 h

软质聚氨酯泡沫塑料喷涂发泡工艺一般采用两组分发泡，以聚醚、催化剂、水、外发泡剂、有机硅泡沫稳定剂和其他添加剂为一组分，以多异氰酸酯为另一组分，两组分按配比由计量泵送至喷枪，在喷枪出口处经压缩空气充分混合后而直接喷向工作面，并在此面上发泡。喷涂工艺的配方与模塑发泡配方基本相同，只是催化剂稍有增加。该工艺仅应用于制造地毯地层或织物衬里以及用于制造起隔音作用或防止音响反射的装饰层，其他情况很少采用。

5.4　软质PVC泡沫衬垫

软质PVC泡沫衬垫的制造方法有二：机械发泡法和化学发泡法。

5.4.1 机械发泡工艺

所有的机械发泡法都是以PVC塑料溶胶为基础。PVC塑料溶胶包括以下主要组分。

1) 树脂 是由乳液法聚合制得的高分子量疏松型PVC树脂，直径为0.02～2 μm的球形粒子。

2) 增塑剂 其主要作用是使聚氯乙烯泡沫塑料具有柔软性。增塑剂对塑料溶胶的流动性影响较大。有高溶解能力的增塑剂（如二甘醇二苯甲酸酯），中等溶解能力的增塑剂（如烷基磷酸酯）和低溶解能力的增塑剂（如壬二酸酯、癸二酸酯、己二酸酯）。综合使用这些增塑剂就可以制得具有预定流动性的PVC塑料溶胶。

3) 稳定剂 稳定剂的作用是防止泡沫塑料紫外线降解和热降解，在泡沫塑料加工时也可防止树脂降解，此外还可改变塑料溶胶的凝胶温度。常用的稳定剂有铅类化合物、钙皂、钡皂、锌皂、镉皂和有机锡类化合物等。

4) 表面活性剂 它的作用是降低塑料溶胶的表面张力，从而生成稳定的流动泡沫，防止熔结前泡沫塌陷。有非离子型和阴离子型表面活性剂如油酸钾、玛林亚油酸酯乳液等。

塑料溶胶的制备方法是将PVC树脂、增塑剂、稳定剂、表面活性剂和其他添加剂（如填料和颜料）在螺旋叶片式搅拌机或霍巴特（Hobart）混合器中混合。

5.4.2 化学发泡工艺

通常生产软质PVC泡沫塑料有下列几种方法：模压一后发泡法；一步大气发泡法；两步大气发泡法；挤出一后发泡法；直接挤出发泡法；压延法聚氯乙烯泡沫人造革的制备工艺；载体法PVC泡沫人造革的制备工艺等。现简要介绍模压-后发泡工艺和直接挤出发泡工艺。

(1) 模压-后发泡工艺

此法可制得闭孔、低密度（最低可达0.032 g/cm^3）软质聚氯乙烯泡沫塑料，配方举例见表2.19-17。

工艺过程如下。

1) PVC塑料溶胶的制备 将表2.19-17中的各组分在调浆机中混合，为了减少发泡剂的损失，要在发泡操作之前加入。

表2.19-17 模压-后发泡工艺配方举例

组 分	配 比（质量份）
疏松型PVC树脂	100
邻苯二甲酸二辛酯（增塑剂）	70
磷酸三甲苯酯（增塑剂）	50
液体钡-钙稳定剂	3
非金属配合物有机稳定剂	2
偶氮二甲酰胺（发泡剂）	20

2) 模压 将配制好的塑料溶胶放入可密封的厚壁钢制模具中，在压机上加压，加热（压力大小以保证模具密封为准），以使发泡剂分解，使塑料溶胶发泡熔结。然后冷却至室温，卸压，此时气体就以微孔的形式均匀地分布于物料之中。

3) 加热发泡 料片从模具中取出后于100～115℃热空气中加热，发泡。为了得到尺寸稳定的泡沫塑料，可在65.5℃下进行热处理。

(2) 直接挤出发泡工艺

此法制成的泡沫塑料为闭孔结构，密度为0.64 g/cm^{3}以上。配方举例见表2.19-18。

工艺过程如下。

1) 各组分的配合 可以用球磨机使发泡剂同其他组分混合，然后造粒；也可使发泡剂同其他组分制成的粒子在任一简单混合设备内滚动，利用吸引力使发泡剂黏附于粒子上。

表2.19-18 直接挤出发泡工艺配方举例

组 分	配比（质量份）
挤出用PVC树脂	100
邻苯二甲酸二辛酯（增塑剂）	40
邻苯二甲酸丁基苄基酯（增塑剂）	20
碱式硅酸铅-硫酸铅（稳定剂）	10
石蜡（润滑剂）	0.5
偶氮二甲酰胺（发泡剂）	0.5

2) 挤出发泡 料筒和模具的温度与挤出不含发泡剂并含同量增塑剂的PVC相同。所用模具必须为无台阶模具。

5.5 脲醛泡沫塑料制品

脲甲醛泡沫塑料可制成密度极低（0.008 g/cm^3）的产品，阻火性能和隔声性能优良，吸水性高；但质脆，尺寸稳定性差，有甲醛气味。由于原材料成本极低，脲甲醛泡沫塑料主要用作隔热材料，用于农业及花卉展览和运输，用于造纸业和医疗事业以及用作减震包装材料。

按生产方法，脲甲醛泡沫塑料可分为间歇和连续生产工艺；按发泡方法来分，有物理发泡法和化学发泡法；按泡孔结构分，有开孔型和闭孔型。

脲甲醛泡沫塑料的生产过程包括脲甲醛树脂的制备、起泡剂溶液的配制、打泡、预型、干燥与切割等六个阶段。

(1) 脲甲醛树脂的制备

制备树脂时，尿素与甲醛的摩尔比为1:(1.6～2)较为合适。尿素和甲醛溶液在pH=4.5～6、80～100℃下回流加热，进行缩合，最后将溶液调节至中性。在脲醛树脂的制备过程中，可同时加入醇类，以改进泡沫塑料的性能。具体配方见表2.19-19。

表2.19-19 脲甲醛树脂的配方举例

组 分	配比（质量份）		
	Iporka①	Мипора②	中国配方
尿素	360	100	100
甲醛（30%）	1 085	300	300
己三醇	26		
甘油		20	20
六亚甲基四胺			7.2

① Iporka为德国脲甲醛泡沫塑料的牌号。
② Мипора为前苏联脲甲醛泡沫塑料的牌号。

(2) 起泡剂溶液的配制

起泡剂溶液由下述物质组成。

1) 发泡剂（或称表面活性剂） 一般采用拉开粉，用量约占溶液总量的2%～10%，它是起泡剂溶液的主要成分，决定着起泡能力的好坏。由于各厂或每批拉开粉的活性成分各不相同，在使用时，应根据测定起泡能力与标准样品的对比，而适当增减用量。拉开粉是一种阴离子型表面活性剂，主要成分是烷基萘磺酸钠或磺化脂族多酯，例如拉开粉BX和BX-78。

2) 硬化剂 一般为磷酸或草酸或二者并用，单独采用磷酸时，用量为起泡剂溶液的15%左右，与草酸并用时可适当减少用量。硬化剂决定着泡沫的硬化速度和程度，对泡沫的性能起关键性的作用，在配制时，必须严格控制其质量和数量。

3) 间苯二酚 添加此物质可增加泡沫的稳定性。在间

苯二酚不足时，可用苯酚代替，但用量为间苯二酚的 2 倍。起泡剂溶液配方举例见表 2.19-20。

表 2.19-20 起泡剂溶液配方举例

原料	配方 1/%	配方 2/%	配方 3/%	配方 4/%
拉开粉	10	4.5		2
磷酸	15	4.8	1.5	1.5
草酸		0.1	1.7	0.4
间苯二酚	10	0.2	1.7	
苯酚				0.3
尿素		0.5		
水	65	90.3	93.1	95.8
烷基磺酸钠			2	

配制方法是将软水（或蒸馏水）微热，按表 2.19-20 的配比加入草酸、苯酚等，不断搅拌，待完全溶解后，再将拉开粉加入，热至 30～35℃，并搅拌至完全溶解为止。

(3) 打泡

机械打泡器有立式、卧式；有间歇式和连续式。将起泡剂溶液、树脂和空气按一定比例送入打泡器即可制成液体泡沫。脲醛树脂溶液和起泡剂溶液的比例应控制在 10:4 左右。靠空气的鼓入量调节泡沫的密度。

(4) 预型

从打泡器出来的液体泡沫流入涂有脱模剂的烘箱中，此过程叫预型。预型的作用一方面是使泡沫体初步硬化，以便于脱模，一方面是使大量水分从箱模底部淋下、排走。预型最好在预型室内进行，以防甲醛气体漏出后毒害人体。在室温下的预型时间为 4 h 以上。

(5) 干燥

在干燥阶段不仅使泡沫再脱水，而且使树脂进一步缩合，直至固化完全。通常采用热空气-隧道干燥法。例如在 12 m 长的隧道中，在 30～40℃下，干燥 24 h 以上。

(6) 切割

切割工具为细齿锯、机械锯或锐利刀具，细钢丝等。一般质量较好的产品无需切割，由于烘干不当，造成硬皮的产品则必须切割。

国内主要生产厂家为长春市化工三厂。

6 泡沫塑料制品常见缺陷及对策

6.1 泡沫塑料挤出成形制品常见缺陷及对策

1) 挤出制品不发泡或相对密度大。产生原因是：①机身温度低，发泡剂未能完全分解；②塑化不良或配方不合理，口模设计不合理，气体压力高于熔融料压力，产生模内预发泡；③挤出机内压力不均匀，气泡从料斗逃逸；④挤出速度太高。对策为：①升高机身温度；②降低螺杆转速；③改进口模，提高口模压力，调整配方，调换挤出螺杆，减少螺杆内摩擦热。

2) 表面粗糙、破裂、不成形。产生原因是：①口模压力不够；②口模温度过高，熔体表面破裂。对策为：①提高口模压力；②降低口模温度。

3) 制品出现扭曲。产生原因是：①模具设计欠佳，出料有快慢；②冷却不够，定型模温度过高；③牵引辊的辊距未调好。对策为：①修正模具；②加强冷却；③调节辊距。

6.2 泡沫塑料浇铸成形制品常见缺陷及对策

1) 制品开裂，表面有花纹。产生原因是：①气泡后期发气速度超过凝胶速度；②气体发气速度太快；③不规则注入或泼溅；④模具不清洁。对策为：①增加有机锡用量或减少胺类催化剂用量；②注意出料口的大小，并调节出料口到模具的距离；③清除模具内的污物。

2) 泡沫崩塌。产生原因是：①稳定剂失效及用量不足；②搅拌器不转；③凝胶速度过快。对策为：①检查稳定剂质量并增加用量；②开启搅拌器；③减少有机锡或增加胺类催化剂用量。

3) 表皮过厚。产生原因是：①模具及物料温度过低；②泡沫稳定性不够。对策为：①提高温度并控制在一定范围内；②增加稳定剂用量。

4) 空气泡过多。产生原因是：①注料时夹入空气；②凝胶速度过快；③模具温度不均匀或过高。对策为：①降低出料口与模具的距离，防止空气漏入混合头；②减少有机锡用量；③控制模具温度。

6.3 泡沫塑料模压成形制品常见缺陷及对策

1) 外观正常，内部熔结不良，结构缺陷多。产生原因是：①蒸汽压力不够高，热气没有及时进入制品中心部位，冷空气夹在中间，蒸汽太湿，未保温管路太长；②加热时间不够；③发泡颗粒熟化时间过度或发泡剂含量不够，预发泡不良。对策为：①提高模具的预热温度和蒸汽压力，各管路应保温，供汽管路上安装水汽分离器以除去水；②提高加热蒸汽的初始压力，延长加热时间；③控制颗粒熟化时间及发泡剂含量，存放过久的预发泡料要提高汽压或延长熔融时间。

2) 崩溃塌落，制品产生收缩。产生原因是：①预发泡颗粒容重过低；②制品壁厚不均匀，或料量不足，充模不完全；③原料耐热性低，聚苯乙烯分子量偏低，或发泡剂不纯；④因水温太低而骤冷。对策为：①提高预发泡颗粒容重；②保证蒸汽的平衡分布，疏通模具通气孔（或槽）并保证冷却均匀性，保证注料通畅；③检验原材料；④提高冷却水温度。

3) 制品中含有冷凝水。产生原因是：①发泡颗粒熔结不够完全；②冷却阶段水压过高，时间过长；③发泡颗粒孔径较粗，成形加热时泡孔有破裂并孔现象。对策为：①成形加热时，蒸汽压力要适当；②调节冷却水压和时间；③制品放置在 50～60℃，对流干燥热空气中，使内部水分渗透出来。

4) 表面发亮或熔合，鳞斑状图案明显，制件表面和模具有一定粘连。产生原因是：①发泡温度和汽压太高，或发泡时间太长，或兼而有之；②汽压太高；③冷却不均，冷却速度太慢。对策为：①降低汽压，缩短发泡时间，避免过热，检查蒸汽注入孔的数量和位置是否适当，如有必要进行修改；②对蒸汽入口进行节流，降低蒸汽压力，并增加发泡时间；③检查是否夹汽，或水量太少而无法充分润湿模壁。

5) 制件上有空隙。产生原因是：①模具密封太紧密，使水汽或空气不能从模腔中逸出，排气不足；②充模不足或不当；③在制品薄截面，蒸汽进入速度过高。对策为：①降低分型面上的锁模压力，排除使模具密封太紧的因素，降低锁紧油缸的压力，将分型面打毛；②检查喷吹注模的流动，模塑过程中是否能顺利地排气；③减少气孔数量或缩小孔的尺寸，或两者同时减小。

编写：阮文红（中山大学）

第20章 热 成 形

1 热成形用片材

热成形加工用的塑料品种很多，凡具有良好的热强度和热延伸性的热塑性塑料都可用于制造热成形制品，常用的塑料品种主要有氯乙烯类、烯烃类、丙烯酸酯类和纤维类。

1.1 聚乙烯片材

聚乙烯具有无毒、耐腐蚀及力学强度高等特点，以热成形法制备的制品有实验室用具、耐沸水的厨房用具、玩具、小型建筑物构件、包装容器的制品等。

聚乙烯片材采用熔融指数较低的专用LDPE或HDPE，以挤出方法成形。一般选用单螺杆挤出机，机头以支管型最佳，其特点是机头体积小、结构简单、机头内有与模唇平行的筒形支管，可以储存一定量的物料，起分配物料和稳压作用，使料流稳定。物料从机头挤出后经三辊机压光和冷却，即成表面光洁、厚度均匀的片材。挤出工艺条件如表2.20-1所示。

表2.20-1 聚乙烯片材挤出温度 ℃

原料	挤出机				机头					三辊机		
	一区	二区	三区	四区	左一	左二	中	右二	右一	上	中	下
LDPE	150~160	160~170	170~180	180~190	190~200	180~190	170~180	180~190	190~200	85~95	75~85	65~75
HDPE	180~190	200~210	210~220	220~230	220~230	210~220	200~210	210~220	220~230	95~105	85~95	80~90

聚乙烯片材尚无国家标准，一般采用原轻工部颁聚乙烯挤出片材标准ZBG30007—89，或采用各地方标准。主要性能指标要求：抗拉强度（纵、横向）≥7.5 MPa；断裂伸长率（纵、横向）≥3.50%。

国内主要生产厂家如表2.20-2所示。

表2.20-2 聚乙烯片材主要生产厂家

牌号	生产厂家	地址
XINCHENG	吴江市新诚塑料包装有限公司	江苏省吴江市松陵镇经济开发区
HONGLI	北京亨利塑料制品有限公司	北京市丰台区岳各庄120号
SANHE	浦江三和塑料有限公司	浙江省浦江县人民东路286号
XSD	珠海市希斯达塑料制品有限公司	珠海市前山界涌山星工业城

1.2 聚丙烯片材

聚丙烯片材具有机械强度高、耐热性好、化学稳定性及绝缘性好等优点，在化工、机械、电子工业等领域广泛使用，也常以热成形法生产饮料杯等包装容器。

聚丙烯片材一般采用挤出后经三辊压光成形，其方法与上述聚乙烯片材成形相似，挤出工艺温度如表2.20-3所示。

产品质量控制一般执行原轻工部颁ZBG33006—89。主要生产厂家列于表2.20-4中。

1.3 聚氯乙烯片材

聚氯乙烯片材根据配方不同可分为普通级和无毒级两类，普通级片材主要用于工业产品包装、室内装饰等，而无毒级片材可用于食品、医药和医疗器械包装。聚氯乙烯片材具有较高的尺寸稳定性、优良的耐化学腐蚀性、耐燃性和低吸水性等。一般采用四辊压延机成形，工艺流程如图2.20-1所示。

表2.20-3 聚丙烯片材挤出工艺温度 ℃

挤出机				机头					三辊机		
一区	二区	三区	四区	左一	左二	中	右二	右一	上	中	下
140~150	160~170	190~210	210~220	200~210	190~200	180~190	190~200	200~210	45~55	65~75	38~45

表2.20-4 聚丙烯片材生产厂家

牌号	生产厂家	地址
HUASHENG	浙江华盛塑胶有限公司	杭州东新路沈家路28号
KANGBAI	汕头市康百实业有限公司	广东省汕头市潮南原峡山洄联工业区
HONGLING	常州红翎塑料有限公司	江苏省常州清潭路25号
XINHUA	汕头市新华食品包装材料厂	广东省汕头市珠池路头珠湖工业区
YANGGUANG	福建省莆田市阳光塑料公司	福建莆田

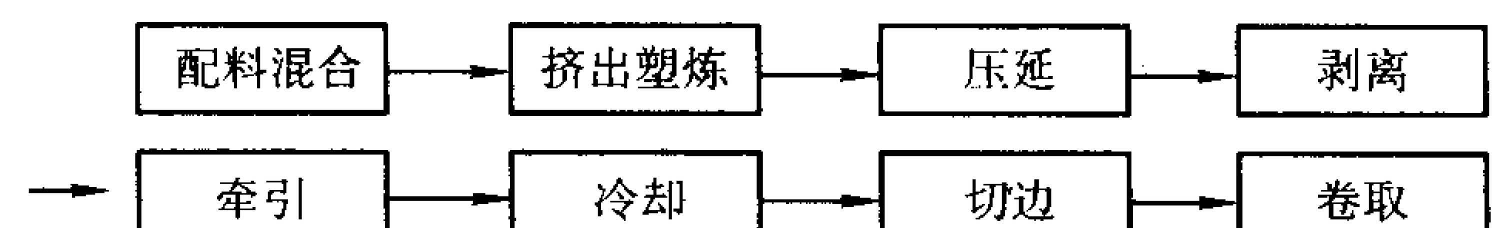


图2.20-1 PVC片材生产工艺流程

产品的质量指标按国家标准GB/T 13520—92进行检测和控制。要求维卡软化点高于80℃，抗拉强度高于44.1 MPa，抗弯强度高于49 MPa。

国内主要生产厂家列于表2.20-5中。

表2.20-5 聚氯乙烯片材生产厂家

牌号	生产厂家	地址
HONGMING	福建省宏明塑胶股份有限公司	福建省三明市三元区长兴路23号

续表 2.20-5

牌号	生产厂家	地址
QINYE	常州市勤业塑料有限公司	江苏常州市怀德南路104号
KAIWEI	江苏扬子江药业集团	江苏省泰州市高港区口岸镇
NANBAO	台南市台山南宝塑料公司	广东省南宝长春路35号
TONGLI	通力塑料包装厂	广东省中山市小榄镇永宁螺工业区

1.4 聚苯乙烯片材

在聚苯乙烯片材中用量最大的是聚苯乙烯发泡片材，它是一种以通用聚苯乙烯为原料，经物理发泡形成的一种无毒、质轻、保温、防震、隔音的发泡塑料片材，可用于制作快餐盒、汤碗、食品托盘及吸塑天花板等，其生产工艺流程如图 2.20-2。

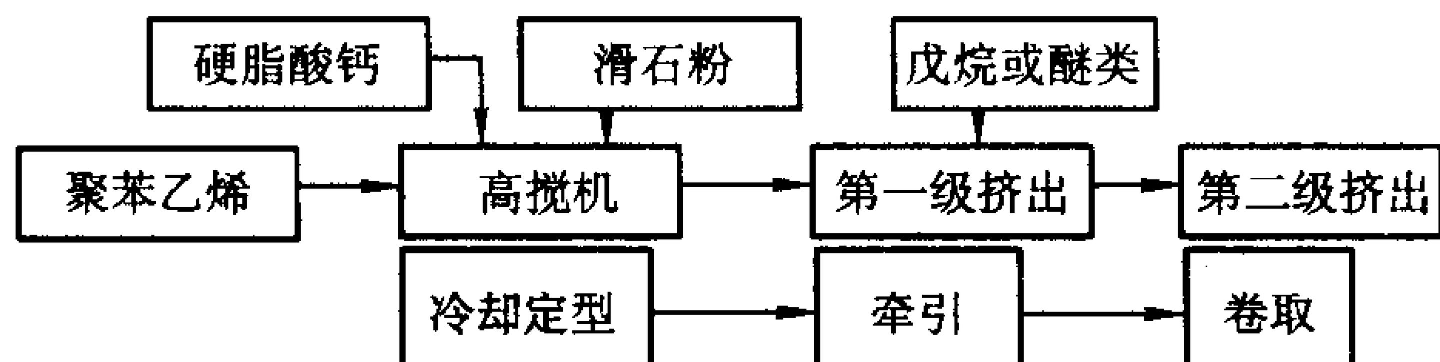


图 2.20-2 PS发泡片材生产工艺流程

第一级挤出机的主要作用是使物料充分熔融混合，通过过滤网转化器进入第二级挤出机后，物料进一步塑化均匀，并适当降温，当物料从口模挤出时，由于压力降低产生膨胀，戊烷或醚类分子以滑石粉为中心气化扩张成独立的气泡，经冷却定型后即得制品。

国内主要生产厂家列于表 2.20-6 中。

表 2.20-6 聚苯乙烯片材生产厂家

牌号	生产厂家	地址
JINGXING	浙江中包景兴塑料包装有限公司	浙江省嘉兴市二环西路1600号
GUANGSHENG	上海广盛塑胶有限公司	上海青浦区诸光路光联二路6号
DONGSHENG	宁波东升包装材料有限公司	宁波梅墟工业区
WINKO	深圳永合科技化工有限公司	深圳高新技术工业园区北区
SHENGLI	顺德市生力塑料制品有限公司	广东省顺德

1.5 苯乙烯-丁二烯-丙烯腈（ABS）板（片）材

ABS板（片）材冲击强度高、耐热性好、韧性好，容易采用热成形方法加工旅行箱、玩具外壳、冰箱及洗衣机内衬等，其缺点是在光热作用下产生老化。ABS板（片）材的生产过程是原料混合干燥后，经挤出机挤出，然后利用三辊压光机压光，冷却定型即得制品。

ABS挤出板（片）材执行国际标准 GB10009—89 或原轻工部标准 SG387—84。外观上要求表面光亮平整，无气泡和刮痕。力学性能要求抗拉强度不低于 38.2 MPa，冲击强度不低于 1.3 Pa。

国内主要生产厂家列于表 2.20-7 中。

表 2.20-7 ABS板（片）材主要生产厂家

牌号	生产厂家	地址
QI YI	丹阳市华东工程塑料有限公司	江苏丹阳市新桥镇
QIN FENG	常州市中化勤丰塑料有限公司	江苏省常州市常锡路东22号
HUA SHENG	浙江华盛塑胶有限公司	杭州东新路沈家路28号
CHENG TAI	昆山市诚泰包装制品厂	江苏昆山市张浦镇商泱路588号

1.6 聚碳酸酯片材

聚碳酸酯片材具有良好的尺寸稳定性、电绝缘性，优异的抗冲击性，且透光率高，常用于制造仪表部件、医疗器皿、各种灯罩及实验室器具等。

聚碳酸酯片材最常用的生产方法是挤出成形。由于聚碳酸酯在高温下水解现象十分严重，因而成形前原料必须充分干燥。聚碳酸酯片材挤出工艺温度如表 2.20-8 所示。

表 2.20-8 PC挤出片材工艺温度 ℃

机身			
一区	二区	三区	四区
220 ~ 230	230 ~ 240	240 ~ 250	250 ~ 270

机头				
左一	左二	中	右二	右一
240 ~ 250	230 ~ 240	220 ~ 230	230 ~ 240	240 ~ 250

三辊机		
上	中	下
120 ~ 135	130 ~ 140	140 ~ 150

2 热成形方法及特点

热成形方法有几十种，但不管其变化形式如何，归根结底总是由几种基本方法组合或略加改进而形成的。基本方法有五种，包括阴模成形、阳模成形、对模成形、柱塞辅助成形和回吸成形等。

2.1 阴模成形

阴模成形过程如图 2.20-3。用夹持框将片材夹紧在模具上进行加热。当片材被加热至设定温度后，移开加热器，采取从模具底部抽真空或从片材上部加压缩空气的方式，使片材两面产生压差，使片材与模具表面黏合，经充分冷却后，即通过模具底部通气孔用压缩空气将制品取出、修整。阴模成形的特点是：制成品的结构比较鲜明，表面粗糙度较低，可制备花纹清晰的产品。

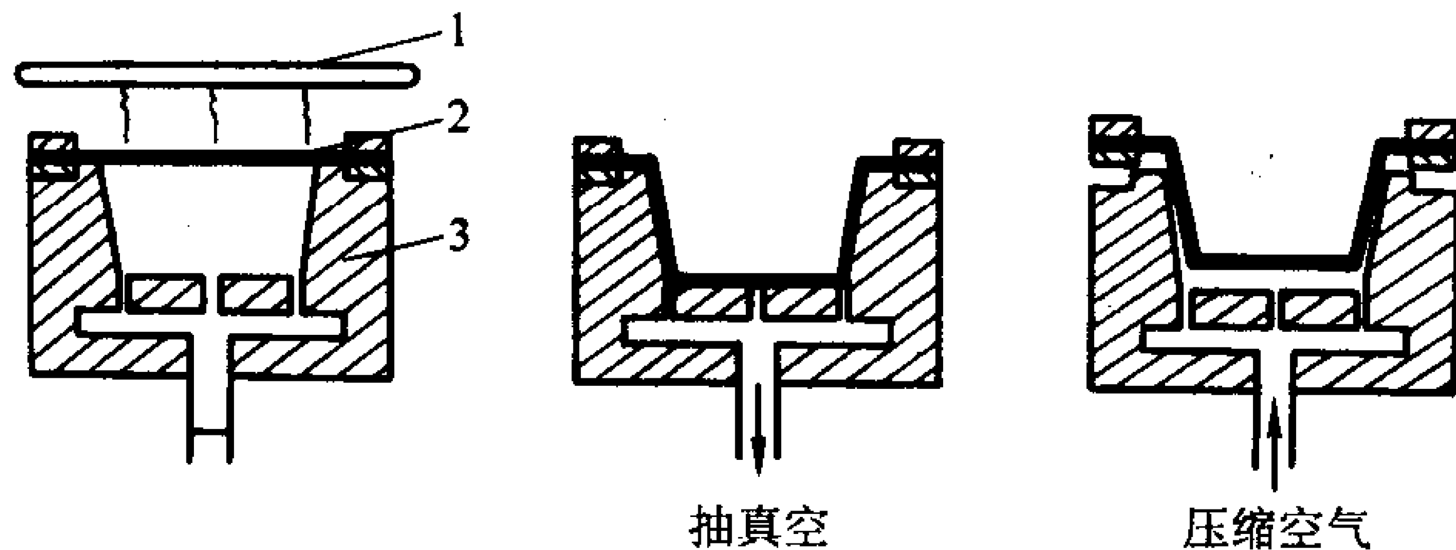


图 2.20-3 阴模成形

1—加热器；2—塑料片材；3—阴模

2.2 阳模成形

阳模成形过程如图2.20-4。将片材用夹持框夹紧，然后用加热器将片材加热至软化，移开加热器，采用夹持框下移或模具上移，直至夹持框与凸模周边接触形成密封腔，随即模具抽真空，使片材与模面完全贴合，冷却后修整即得制品。

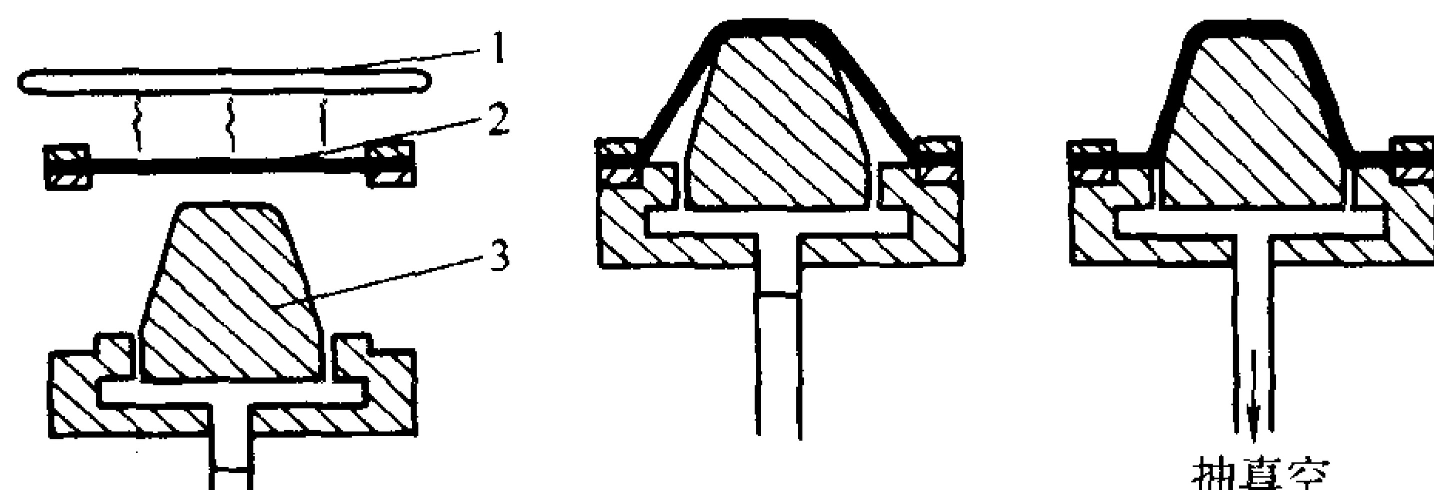


图2.20-4 阳模成形
1—加热器；2—塑料片材；3—阳模

阳模成形可制得深度较大的制品，深度与直径之比可达1.5:1，所成形制品在结构上较鲜明和细致，与模面贴合一面质量较高，缺点是制品侧面上常出现牵引和冷却形成的条纹。

2.3 对模成形

对模成形是采用两个彼此扣合的单模对已软化的片材进行冲击而成形。其工艺过程如图2.20-5所示。先用夹持框将片材夹持在两单模之间，并用可移动的加热器对片材进行加热。达到要求的温度后，移开加热器，用压机将两模合拢。片机与模具间的空气由开设在模具上的排气孔排出，经冷却，脱模修整后即得制品。

对模成形具有以下特点：

1）可制备结构较复杂的制件，制品表面可刻花或刻字；

2）复制性和尺寸准确性较好；

3）制件的造型决定厚度的分布。

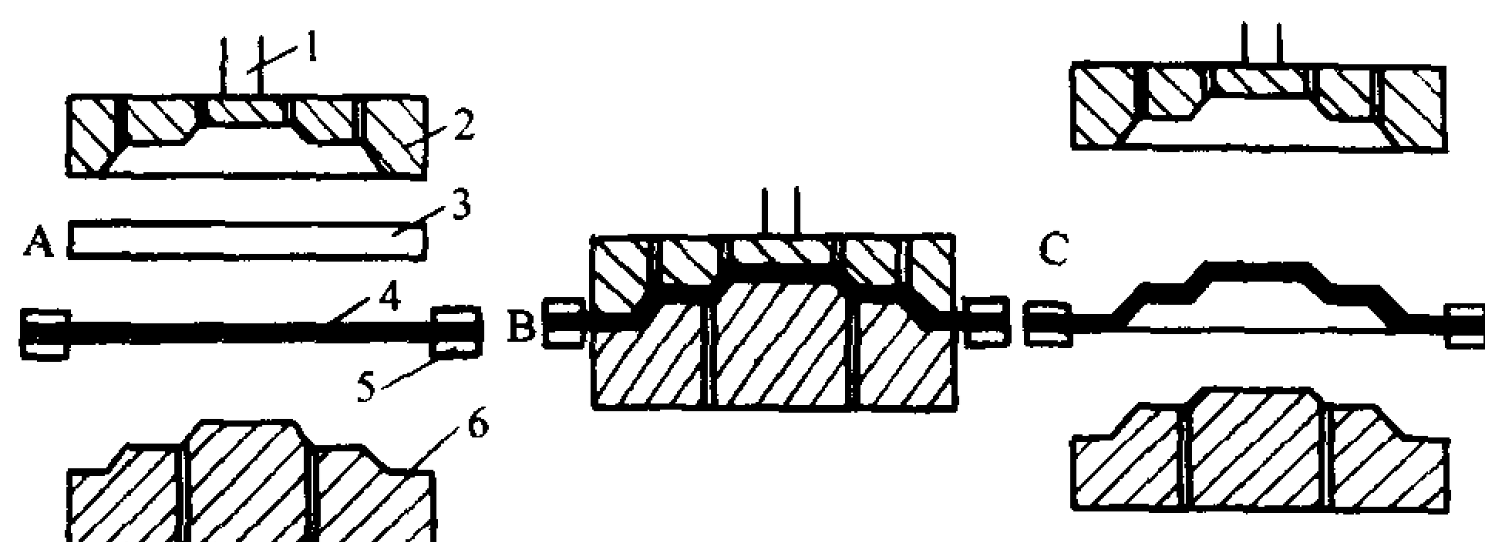


图2.20-5 对模成形
1—压机柱塞；2—阴模；3—加热器；
4—塑料片材；5—夹持框；6—阳模

2.4 柱塞辅助成形

分为柱塞辅助真空成形和柱塞辅助气压成形两种。如图2.20-6所示，片材经加热后，柱塞下降，片材受到柱塞的压力作用而拉伸变形，当柱塞接触阴模顶面并压紧时，采用抽真空或加压缩空气的方法，使片材两面形成压力差，进而紧贴阴模型面上成形。经冷却后定型、脱模、修整即得制品。

柱塞起到使片材预成形的作用。该方法是一种机械拉伸和真空吸引（或气压）相结合的热成形方法。其优点是制品厚度分布均匀，生产效率较高。

2.5 鼓泡反压成形

鼓泡反压成形过程如图2.20-7所示。压缩空气从箱底

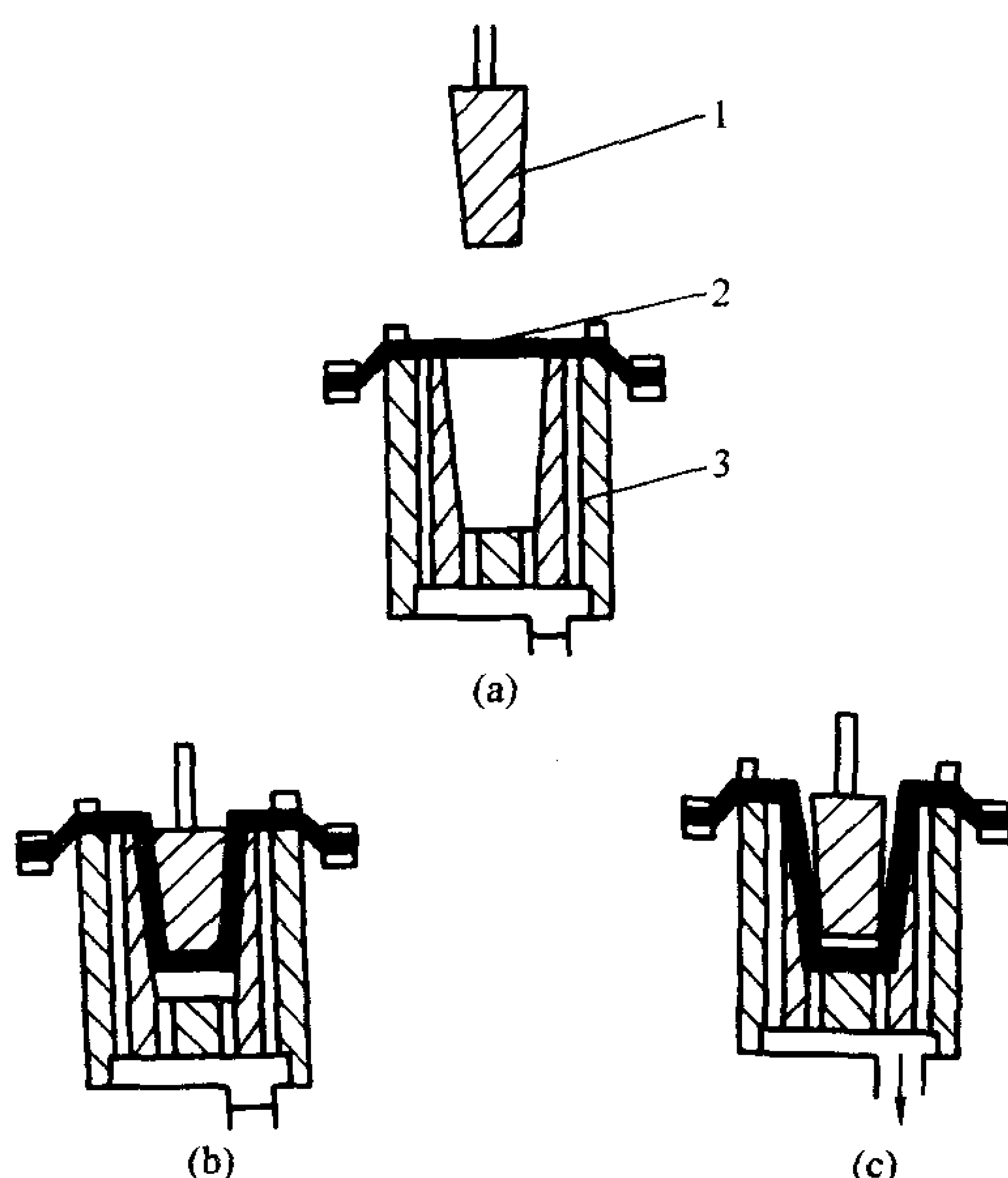


图2.20-6 柱塞辅助成形
1—柱塞；2—塑料片材；3—阴模

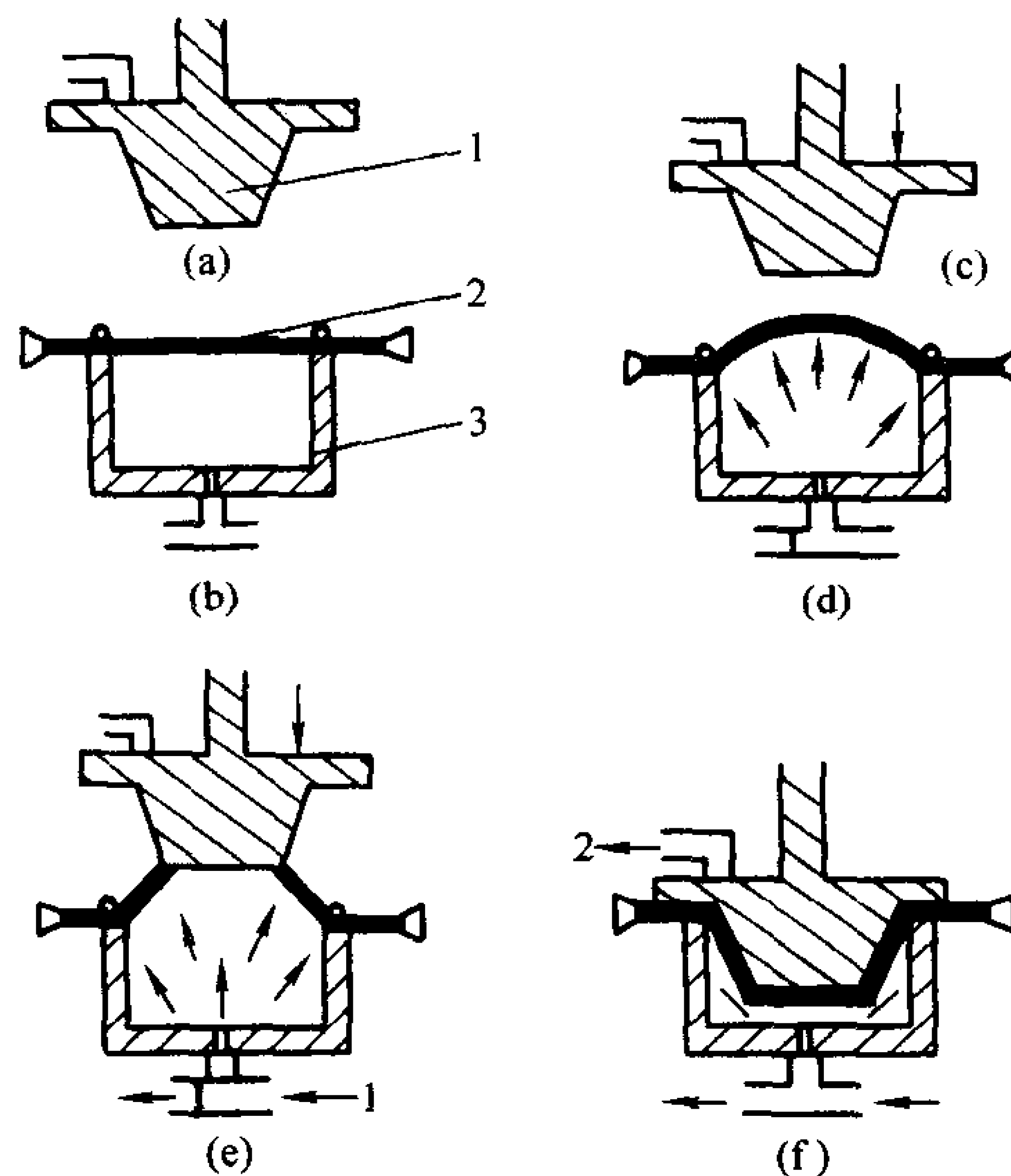


图2.20-7 鼓泡反压成形
1—阳模；2—塑料片材；3—阴模

引入，使加热好的片材上凸为泡状物，达到规定高度后，用凸模将上鼓的泡状物逐渐压入压箱内。在模具向压箱伸进的过程中，压箱内应维持适当的气压，利用片材下部气压的反作用而使片材紧紧包住模具。当模具与压箱贴合，打开模具顶部的抽空气门进行抽空，这样，片材被回吸而与模具贴合。冷却定型后，脱模取出制品进行修整。

该方法所得制品的最大特点是，壁厚分布均匀，其他特点与差压成形相似。

3 热成形过程控制

3.1 工艺性能

选择材料时必须考虑其成形工艺性能，主要是材料的伸长率和抗张强度等对温度的依赖性。例如聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）的伸长率比聚氯乙烯（PVC）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）高，但PVC和PMMA在较宽温度范围内收缩率变化小，在成形压力不变时，即使成形温度有波动也能顺

利成形，而 PS 和 PE 的加工温度小幅波动时，就使伸长率急剧变化而难以成形。从抗张强度考虑，PVC 和 PMMA 对温度的依赖性大于 PE 和 PS，这种敏感性对生产薄壁制品很不利，因为当材料与模具接触即发生传热而降低温度时，接触部分强度和弹性模量增加，以致不容易发生进一步的变形，而未接触部分则继续拉伸而变薄，这会使长径比较大制品的侧壁变得很薄，甚至能引起拉伸破裂。总之，需根据材料的成形工艺性能和制品的形状等确定恰当的成形温度，并尽量保持温度控制的稳定性。

3.2　工艺因素

1）成形温度　成形温度是影响制件质量的主要因素，它直接影响着制件的最小壁厚、厚度分布及尺寸误差等。为缩短冷却时间和节省能源，应考虑尽可能低温成形，但温度太低时，制品轮廓的清晰度和尺寸稳定性较差，只有温度较高时，才能将模具上的图案及线条等反映在制品上，同时，制品的可逆形变小，形状和尺寸稳定，才会在储存和使用过程中不变形。但过高的温度会引起聚合物分解、材料变色和失去光泽等。部分塑料的热成形温度和热膨胀系数列于表 2.20-9 中。

2）成形速度　成形过程中，抽气、鼓气的速率和模具，框架，辅助柱塞等的移动速率是影响制品壁厚均匀的重要因素。一般情况下，速率应尽可能快，主要因为速率过小会延长成形周期，并且会因片材的先行冷却而使成形发生困难。但过大的速率常会因为流动的不足而使制品在偏凹或偏凸的部位呈现出厚度过薄的现象。成形速度还取决于片材的温度和片材的厚度，薄型片材的牵伸一般都应快于厚型的，因为前者的温度在成形时下降较快。

表 2.20-9　塑料热成形温度和热膨胀系数

塑料材料	热成形条件				线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$
	成形温度/℃		模具温度/℃	柱塞温度/℃	
	最佳值	最低值			
硬聚氯乙烯	135～180	95～125	40～45	60～150	5～8.5
低密度聚乙烯	120～180	105	50～75	150	15～30
高密度聚乙烯	135～190	120	65～95	150	15～30
聚丙烯	150～200		70～90		11
双向拉伸聚苯乙烯	180～195	110	50～60	115～120	6～8
ABS	150～175	140～160	60～80		4.8～11.2
有机玻璃（浇铸）	145～180		60～80		5～9
有机玻璃（挤出）	110～160				7.5～9
醋酸纤维素	130～165	100～120	50～60		10～15
醋酸丁酸纤维素	95～120			30～40	11～17
硝酸纤维素	90～115			30～40	8～12
乙基纤维素	105～135			30～40	10～20
聚碳酸酯	225～245	215	75～95	275～315	7
尼龙 6	215～220	210			7.9～8.7
尼龙 66	220～250				9～10
涤纶（定向）	175～255				
涤纶（非定向）	175～205				6
聚砜	220～280		160		

3）冷却条件　塑件的冷却一般不单靠接触模具后的自然冷却，而是要增加风冷或水冷装置加速冷却。风冷设备简单，只要一台或数台电风扇即可。水冷可分为喷雾式和在槽内开冷却水槽的方式，不管采用哪种冷却方式，都需将制件冷却到塑料变形温度以下才能脱模，例如：聚氯乙烯为 40～50℃，醋酸纤维素为 50～60℃，聚甲基丙烯酸甲酯为 60～70℃。

3.3　几何形状控制

热成形制品的几何形状主要靠确定合理的工艺参数、模具结构等进行控制。

1）塑件的尺寸精度　热成形属于二次加工，片材和模具间有一定间隙，片材冷却时及从模具中取出后会发生收缩变形，因而热成形制品的尺寸精度要求不能过高。

2）加强筋　热成形制品通常是大面积的敞口塑件，又由于成形过程中片材受到引伸作用，使底角部分变薄。为了保证塑件的刚性，应在塑件的适当部位设计加强筋。

3）制品壁厚控制　热成形是通过片材拉伸变形而成形制品，因此热成形制品的壁厚总是小于加工用片材的厚度，可按成形制品总表面积 S 加工用片材，冷却均匀，以保证壁厚均匀。

3.4　微观结构控制

热成形过程中，片材受到一定的牵伸作用，如果这种牵伸程度在各个方向上都是一致的，则制品呈现各向同性。实际生产过程中，往往牵引在各个方向上不同，则制品会因分子取向而导致各向异性，各向异性制品尺寸稳定性较差，特别在受热情况下，沿取向方向的收缩率会明显高于横向上，导致制品变形，另外，各方向上的力学性能也会有差别，沿牵伸方向上的抗张强度、伸长率等有所增加，而其他方向上则降低。防止各向异性产生的有效措施是降低牵伸速度，提高成形温度。

片材各处温差的存在，易使制件存在内应力，它是制件在使用过程中产生细纹和开裂的主要原因之一，对于聚甲基丙烯酸甲酯一类的制件，消除内应力的有效方法是退火，即将制件加热至一定温度，然后缓慢而均匀地冷至常温。

4　典型热成形制品

4.1　ABS 箱包

ABS 衣箱是 ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物）板材经热成形后的深加工制品。其制造过程是先将 ABS 板材经热成形加工为所要求的箱体，然后进行裁缝、粘接内衬，安装各种配件，即成为制品。生产过程多为手工或半手工操作，此种衣箱具有美观大方、质轻、携带方便、坚固耐用等特点，成形工艺简单，生产效率较高。

ABS 衣箱的主要原料为 ABS 板材，并配以各种五金件、内衬（纺织品、泡沫塑料、硬纸等）及塑料配件。ABS 板材应符合 SG387—84ABS 塑料挤出板材标准的要求，各类五金件表面光泽、无毛刺、线条平整清晰，内衬应完整无破损。

ABS 衣箱生产工艺流程示意图见图 2.20-8。

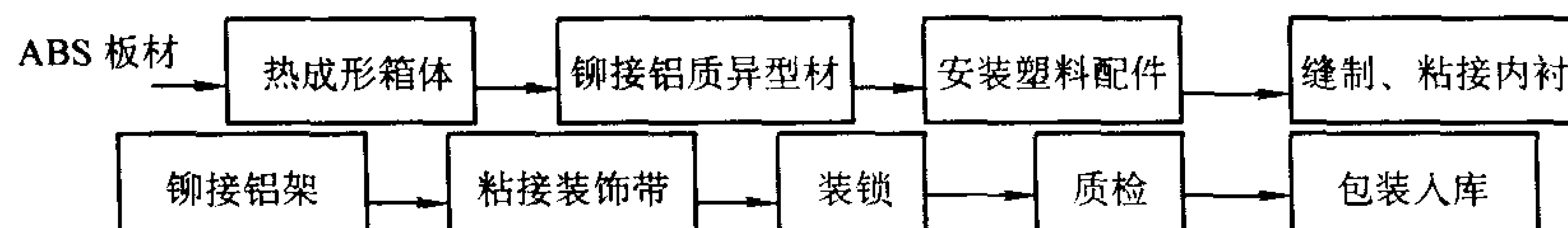


图 2.20-8　ABS 衣箱生产工艺流程示意图

ABS 板材热成形工艺条件如下：加热温度　250～260℃；回吸真空　9.3～13 kPa；加热时间　40～60 s；成形周期　50～90 s；上推力　0.49～0.686 kPa。

ABS 板材热成形主要设备及特点：热成形机一般可采用推气成形的单段成形机，主要由加热系统、夹持系统、真空系统、压缩空气系统等组成。加热系统一般采用电加热，加热范围由 250～500℃不等，加热面积要大于夹持框面积。夹持系统由上下两个夹持框组成，可保证成形时不漏气，片材不滑动、不扭曲。真空系统采用真空泵，真空度为 96～97 kPa。

ABS 衣箱产品尚无国家标准、部颁标准，各企业一般采用地方标准。其主要技术要求如下：

1）外形尺寸偏差　长为±（2.0～3.0）mm，宽为±（1.0～1.5）mm，高为±（1.5～2.0）mm。

2）质量偏差　±（0.1～0.4）kg。

3）外观　对角对称，无明显高低歪斜现象；包缝一致，无明显色差、污点和划伤；箱体平整光滑、花纹完整清晰；五金配件表面光泽、线条平整、安装牢固。

4）力学性能　对不同规格衣箱装入 5～10 kg 重物，要求在正常使用的情况下不脱把、不松动，箱体无明显变形、锁不失灵、不脱开。

4.2　冰箱内胆

冰箱内胆一般采用 ABS 板材制作。也可选用经改性的高抗冲聚苯乙烯板材。产品尚无国家标准，目前主要执行企业标准。

ABS 板材经真空吸塑成形冰箱内胆，当板材被加热到热变形温度以上时，移到密封箱上，并将四周压紧，然后向密封箱内送入压缩空气，把板材向外吹胀。通过真空孔从模具底部抽去模具和片材间的空气，利用片材上部的大气压力，使 ABS 板材贴近模壁而成形。成形工艺条件如表 2.20-10 所示。

表 2.20-10　ABS 板材热成形冰箱内胆工艺

加热温度/℃	255
加热时间/s	55
吹胀压力/MPa	0.6
真空度/kPa	1.1

4.3　无毒聚氯乙烯糕点盒

（1）原料选择

原料可选用压延或挤出成形的无毒 PVC 片材，要求片材厚薄均匀，无针眼、气孔、气泡等缺陷。片材厚度视被装物质量、体积等而选用，一般自零点几毫米至几毫米不等。

（2）生产工艺

首先将 PVC 片材按制品要求裁定成一定的规格尺寸（如是卷材则不必裁取），用夹持机构将其固定，用加热器加热（一般片材较薄时，用单面加热即可，当片材厚度大于 3 mm 时，需采用双面加热或送入烘箱加热），控制一定的温度与时间。加热好的片材置于模具上与模具的成形面接触，同时开动真空系统，进行真空吸塑成形。吸塑完毕，用喷水形成水雾以进行冷却（或采用强制空气流动进行冷却），当冷却至变形温度以下时，即可用压缩空气反吹或采用机械式进行脱模。脱模时机一定要适当，温度高时制品易变形，温度低时造成脱模困难。脱模后进行修边即得制品。

对于较大的吸塑制品尚需进行热处理，以防制品变形，并有利于各项物理力学性能的提高。

吸塑成形的工艺条件与片材的厚度关系极大，具体工艺条件见表 2.20-11。

表 2.20-11　PVC 片材厚度对成形工艺条件的影响

烘箱温度/℃	片材厚度/mm	加热时间/min	冷却时间/min
130±5	2～3 4～5 6～8	3～4 4～7 7～10	10～12 12～16
130±5	9～11 12～15 16～25	10～13 15～20 25～40	16～20 24～30

注：PVC 片材真空成形的温度最佳值为 135～180℃，最低值为 95～125℃，模具温度为 40～45℃，真空度大于 550 mmHg（1 mmHg＝133.322 Pa）。

主要设备及其特点如下。

1）塑料真空成形机　塑料真空成形机一般由下列一些基本部分组成：加热器，对片材加热以使其达到成形温度；框架，夹持塑料片材；真空泵和真空储罐，或兼而有之；平台，安装成形模具；风扇或压缩空气喷枪、冷却制件以及机械装置、仪器、仪表等。真空成形机主要依其平台面积而选用。

2）真空成形模具　真空成形模具材料选用铝、合金铝较好，形式采用阳模（凸模式）。在设计模具时，除考虑片材的收缩率、脱模斜率及要求一定的表面粗糙度外，尚需注意以下几点。

不同类型成形时，拉伸比（模槽深度与宽度之比）不同，单阳模＜1，单阴模＜0.5，用柱塞协助成形时可大于 1。

模具隅角的曲率半径应大于片材的厚度。在制品两个以上阳模成形时，各阳模间应有适当距离，避免制品出现折皱现象。模具上气孔应均匀分布，隅角处适当集中，一般半径

为 0.5～1 mm，每平方米不小于 500 个，复杂表面每平方米应达到 3 000～4 000 个气孔。

产品质量要求：外观无塌陷、扭曲等明显变形，表面光洁无麻点，制品无变色现象。

5　热成形制品常见缺陷及对策

热成形制品常出现某些缺陷及解决方法归纳列于表 2.20-12 中。

表 2.20-12　热成形制品常见缺陷及解决方法

缺　陷	产　生　原　因	解　决　方　法
加热时片材下垂幅度太大	1）片材过热 2）片材面积太大	1）缩短加热时间 2）采取预热或用遮蔽等方法降低片材中心温度
片材熔塌、起皱、折痕	1）片材过热 2）模具过热 3）模具设计不当，片材取向度过大 4）夹具不好，夹持不紧 5）真空度不够 6）片材的熔体流动速率太大 7）不同性能的原料混用，造成片材熔塌位置不同	1）缩短加热时间 2）冷却模具 3）改善模具设计 4）改善夹具 5）检查真空系统，增加气孔孔数或提高真空度 6）采用熔体流动速率小的原料 7）避免不同原料混用，并控制再生料的用量和质量
表面冷料痕及条纹	1）模具温度太低 2）柱塞温度太低 3）片材温度太高	1）适当提高模温 2）适当提高柱塞温度并用绒布包裹 3）适当降低片材温度
表面有斑痕、污点	1）模具表面太粗糙或有水、污垢 2）环境不清洁 3）模具温度太低 4）片材有问题	1）打光或清洁模具表面 2）保持环境清洁 3）提高模具温度 4）检查片材
成形后变形	1）成形时模温太低 2）脱模时温度太高 3）模具设计不当 4）片材加热不均匀 5）冷却不均匀 6）壁厚分布不均匀	1）提高模温 2）延长冷却时间 3）改善模具设计 4）检查并改善加热源 5）合理设计冷却水管 6）选用厚度一致的片材，采用辅助柱塞
飞边	1）多模腔成形时，阴模相互间隔太小 2）气孔设置不当 3）片材过热 4）片材取向过大	1）加大阴模间的距离 2）改善气孔距离 3）缩短加热时间 4）使用格子状的阴模
白化	1）片材温度过低 2）撤去热源后拉伸太慢	1）延长加热时间 2）迅速拉伸成形
壁厚分布不均，在某些区域过薄	片材过分下垂	1）真空回吸方法 2）使用低熔融指数的树脂 3）试用定向度稍大的材料 4）使用遮蔽物或另外的加热器组控制片材中心区域的温度
	片材冷热不均	改进热方法或用屏蔽物
	片材厚薄不均	改进片材质量，减小厚薄差值
	模具太冷	将模具均匀地加热到适当的温度
	片材滑出夹持架	1）调节夹持架，提供均匀的压力 2）检查片材尺寸的变化 3）夹持架在夹料前应加热到适当的温度

续表 2.20-12

缺陷	产生原因	解决方法
粘模	制件温度太高	1）增长冷却时间 2）降低模具温度
	模具壁的斜度不够	1）增加斜度 2）使用阴模 3）尽可能早地脱模，如果在“凝固温度”以上应使用冷却夹具
	模具有伏陷物	1）使用脱模架 2）增加脱模气压 3）尽可能早地脱模，如果在“凝固温度”以上应使用冷却夹具
	木制模具	1）用凡士林润滑脂 2）用聚四氟乙烯液喷涂
	模具表面粗糙	1）抛光模具的隅角 2）使用脱模剂 3）用聚四氟乙烯液喷涂
成形时片材撕裂	模具设计	增大模具转角半径
	片材太热	1）减少加热时间或降低温度 2）应均匀加热 3）预热片材
	片材太冷（常指薄片）	1）增加加热时间或温度 2）均匀加热 3）预热

编写：吕云伟（四川大学）

第 21 章　塑料修饰与装配

对塑料进行机械加工的类型，主要有车削、铣削、钻削、加工螺纹、锯切、冲切、裁断等。塑料的机械加工一般采用加工金属或木材的设备，但是不能完全套用金属或木材的加工工艺。

1　塑料的切削加工

1.1　车削与铣削

（1）车削

塑料切削使用的车床，可以是专用车床，也可采用金属或木材切削用车床，通常是在现有的金属切削机床上进行。所用的机床有：卧式车床、转塔车床、半自动车床和自动车床等。但是，在车削塑料时由于产生的切削力小，所需要的动力小，尤其是在单件或小批量生产时，最好利用有无级主轴变速和进给变速的轻型设备；若切削宽幅板材，除应用大功率车床外，最好选用切削木材的专用旋切机；超薄薄膜的加工，应选用精密车床，且还需具备专用卷取装置。在车床上可加工回转体的塑料工件以及对这些工件进行车削外圆、成形表面、端面、内外锥形表面、螺纹和切断等。

车削用车刀可分为一般车刀和成形车刀。图 2.21-1 所示为一般车刀的基本几何参数。车刀的前角、刀尖圆弧半径、后角、刀具主偏角、负偏角以及刀具材料等对切削过程

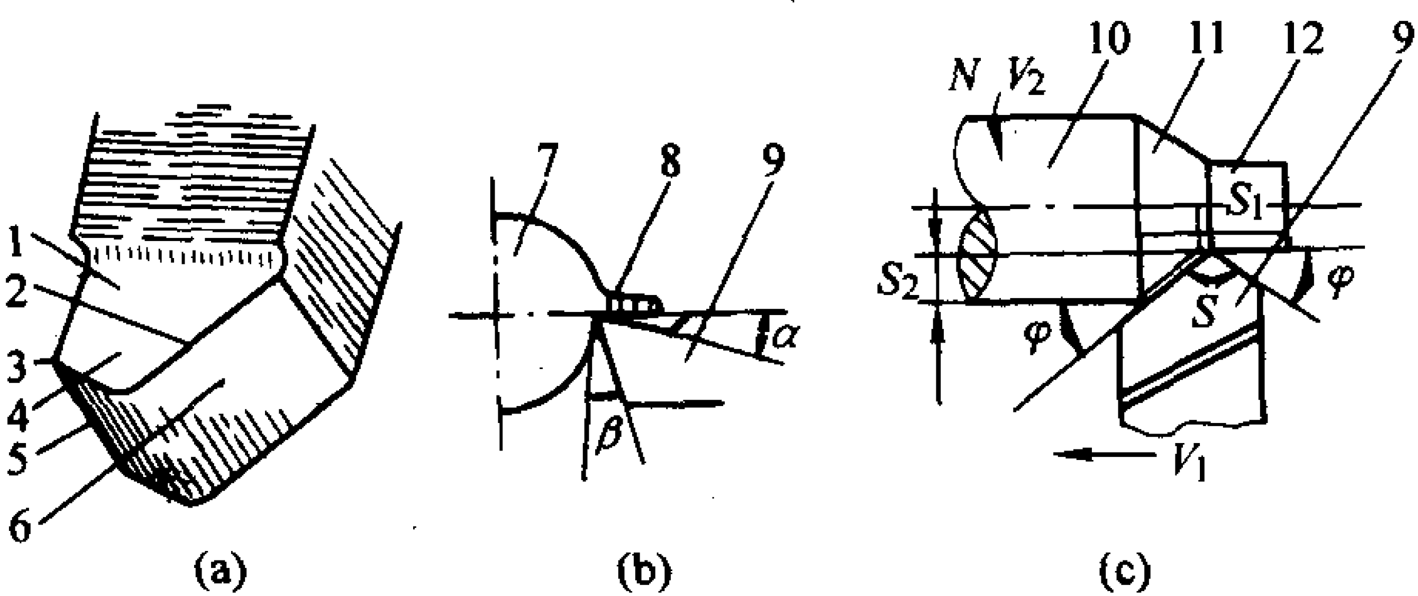


图 2.21-1　一般车刀基本几何参数示意

1—前面；2—主切削刃；3—副切削刃；4—刀尖（圆弧半径）；5—副后面；6—后面；7—工件；8—切屑；9—刀具；10—待加工面；11—切削表面；12—已加工表面；α—前角；β—后角；φ—主偏角；S_1—进刀量；S_2—进刀深度；V_1—进刀速度；V_2—切削线速度；N—主轴转速

均有较大影响。按刀具形状，成形车刀可分为三类：杆形成形车刀、棱形成形车刀和圆形成形车刀，如图 2.21-2 所示。杆形成形车刀除刀刃部分外，其结构与普通车刀相似，其前角 α 一般为 0°，主要用于车削螺纹、球形表面等；棱形成形车刀外形为棱柱体，按刀具安装位置的不同，有径向式和切向式两种。径向式切削时沿工件径向运动，切向式则沿工件切向方向进给；圆形成形车刀可刃磨的次数最多，使用寿命最长，容易制造，应用较广，可以加工内外成形表面。但当用于加工具有锥形表面的制片时，圆形车刀产生的形状误差较大，不如以上两种车刀，另外，圆形车刀的刚度不如棱形刀。

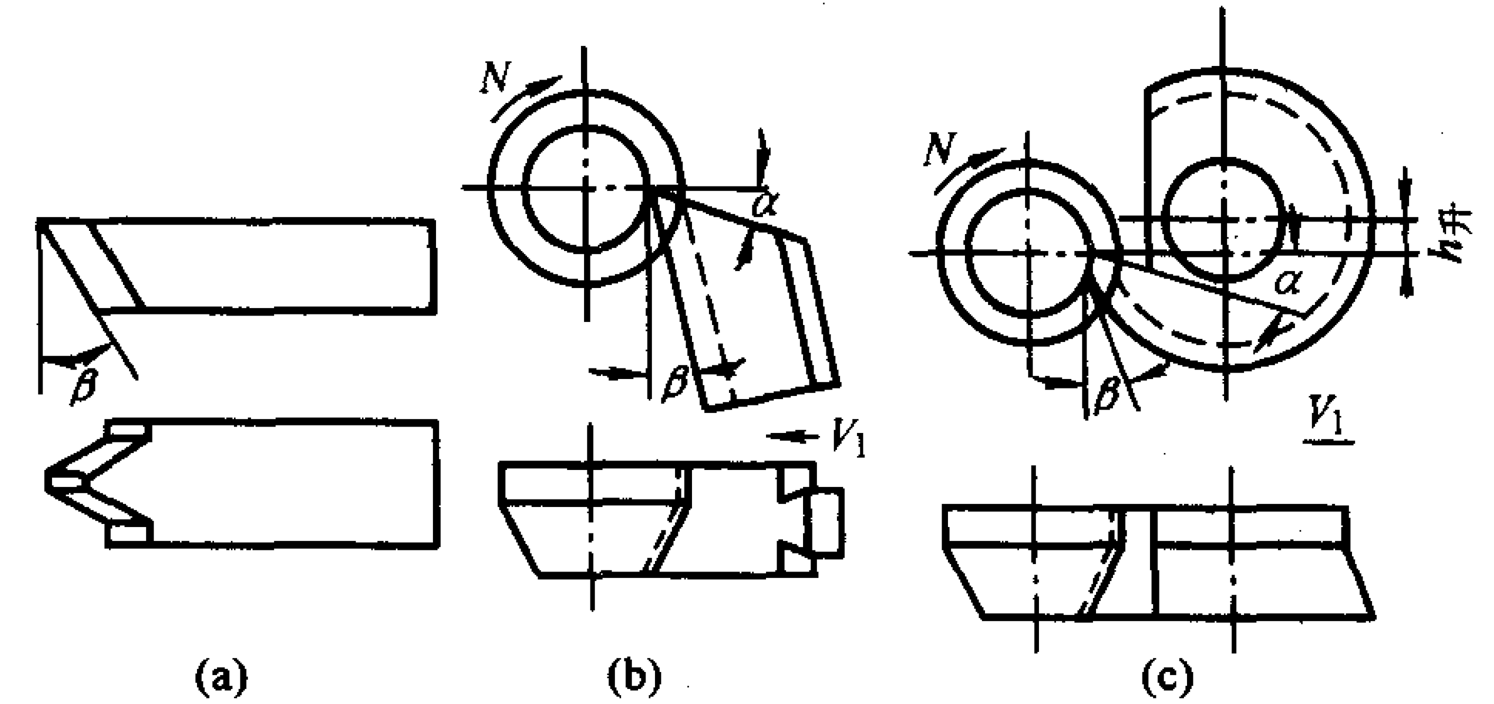


图 2.21-2　车刀示意图

车刀刀杆用普通结构钢制造。切削部分可用碳素工具钢、合金工具钢、高速钢、硬质合金、陶瓷材料或金刚石制造。碳素工具钢包括 T7A、T8A、T10A、T12A 等牌号，用来制造非尺寸车刀，如切断刀、外圆车刀、端面车刀等，但不能用来作成形车刀，多用于加工产生温度较低的车刀，如用于车削热塑性塑料等；合金工具钢包括 CrW5、CrWMn、9CrSi 等主要牌号，可以用作成形车刀，主要用它来切削热塑性塑料；高速钢是应用最广泛的刀具材料，包括 W18Cr4V、W6Mo5Cr4V 等，可用作各种类型的车刀；硬质合金刀具材料主要有钨钴类（YG 类）和钨钛钴类（YT 类）两大类，可以在很高的切削速度下进行切削，切削塑料时，一般采用导热性好的 YG 类硬质合金；金刚石颗粒的车刀切削塑料，用于加工以玻璃纤维为基材的塑料，主要是用于精细车削。

车削塑料推荐参数按表 2.21-1 选择。

表 2.21-1　车削塑料的经验性数据

加工材料	车刀材料	侧后角 /(°)	后角 /(°)	前角 /(°)	侧前角 /(°)	表面切削速度 /m·min⁻¹	进给量 /mm·r⁻¹	进刀深度 /mm	冷却条件
聚碳酸酯	高速工具钢、碳化钨工具钢	3	3	0～5	0～5	150～450	0.15～0.65	0.12～0.5	—
聚甲醛	高速工具钢、碳化钨工具钢	4～6	4～6	0～5	2～6	120～300	0.15～0.40	0.12～0.5	—
聚酰胺	W18Cr4V、YG3C18Cr4V	5～20	15～25	－5～0	0	300～360	0.15～0.25		压缩空气、水
聚甲基丙烯酸甲酯	YG8、W18Cr4V	5～10	5～10	0～5	5～10	150	0.10～0.15		压缩空气、水
聚乙烯	W18Cr4V、C18Cr4V、YG6	5～20	0.5～10	0～15	0～15	240	0.015～0.15	0.12～0.5	压缩空气

续表 2.21-1

加工材料	车刀材料	侧后角/(°)	后角/(°)	前角/(°)	侧前角/(°)	表面切削速度/m·min⁻¹	进给量/mm·r⁻¹	进刀深度/mm	冷却条件
聚丙烯	C18Cr4V								
聚四氟乙烯	W18Cr4V								
苯乙烯类塑料[1]	W18Cr4V	0~5	0~5	0	0~5	230~300	0.03~0.10	—	5%乳化液
软性热固性塑料		—	—	—	—	60~180	0.12~0.25		—
硬性热固性塑料		—	—	—	—	50~180	0.12~0.25		—
玻璃纤维增强塑料[2]		—	—	-5~0	—	90	适当控制		—
尼龙	W18CrV、YG6	—	—	—	—	150~225	0.05~0.38	0.12~0.5	—
酚醛层压塑料		—	—	—	—	150~600	0.1~0.25	0.25~0.75	压缩空气

① 这类塑料当切削中发热过多时表面易开裂，最好在切削后立即进行热处理。
② 此处指的是圆头刀具。

为了提高工件的加工精度和表面质量，在车削过程中，最好采用冷却措施。对于吸水性塑料，如聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、ABS等，不能采用水冷，只能风冷；对于高温时易膨胀且吸水性很小的塑料，如有机玻璃、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯等，可用水或乳化剂冷却；对于易燃塑料，如硝化纤维素塑料，必须用水冷却；对于热固性塑料、填充或增强塑料（如玻璃纤维、碳纤维增强塑料、矿物填充塑料等），一般采用风冷，并配以吸尘装置。

（2）铣削

铣削加工通常用于硬质塑料，如聚氯乙烯层压板、布基酚醛层压板、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰胺、聚四氟乙烯等，可对塑料加工平面、斜接面、直角面、齿轮和圆边等。塑料铣削中可采用适于金属铣削的普通铣床，也可使用专用铣床。

金属铣削时所用的铣刀类型都可用于塑料铣削，但用得较多的是锯片铣刀、圆盘铣刀、圆柱铣刀和成形铣刀。锯片铣刀是铣刀中最薄的，其结构如图2.21-3所示。适用于厚度大于2.5 mm的塑料板材的切断，也可用于开槽；圆盘铣刀有多种结构，如单面刃铣刀、双面刃铣刀、三面刃铣刀、镶齿铣刀等，圆盘铣刀一般用于加工不同深度的沟槽台阶及小平面，或用于切断；圆柱铣刀专用于铣削平面，圆柱铣刀有粗齿铣刀和细齿铣刀之分，前者用于粗加工，后者用于细加工；成形铣刀多为专用铣刀，用于加工具有特殊表面形状的工件，如凹半圆、凸半圆、齿轮、螺纹。铣削塑料用铣刀的部分参数见表2.21-2。

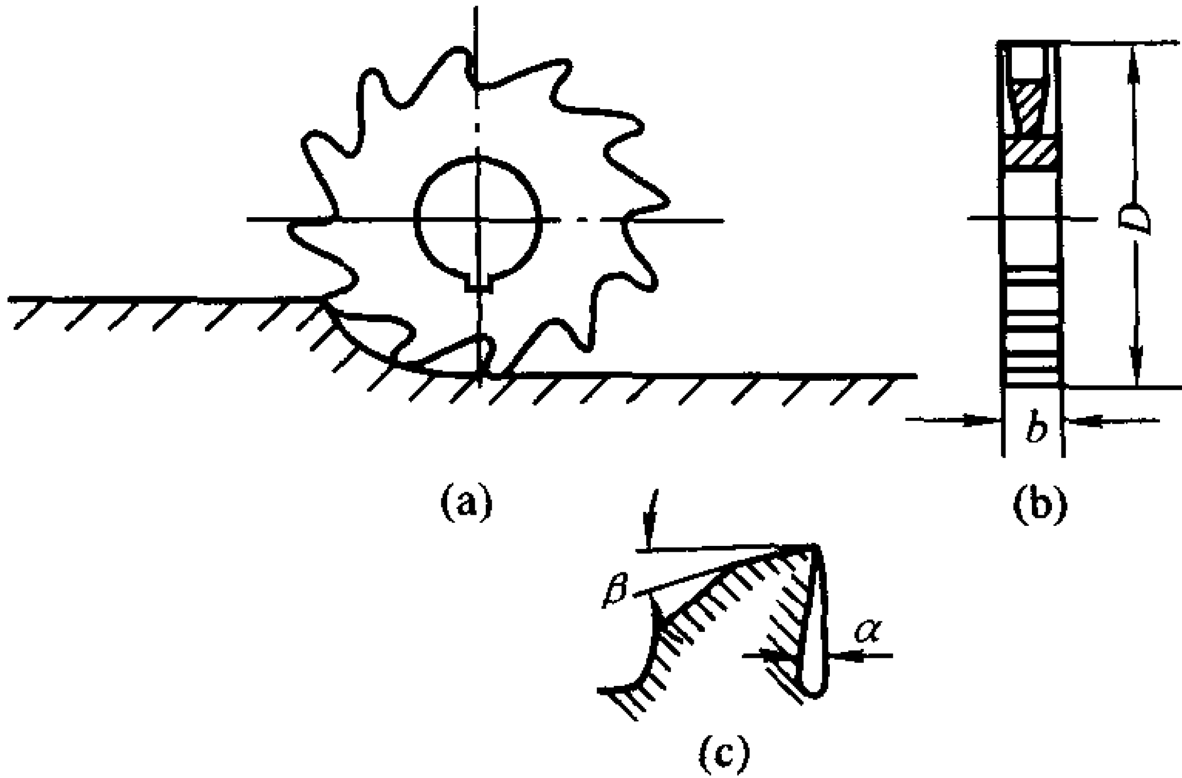


图 2.21-3　锯片铣刀结构示意图

表 2.21-2　塑料用铣刀的部分参数

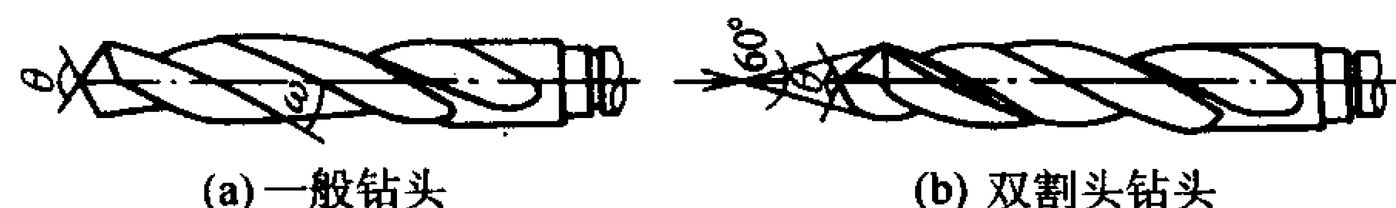
铣刀种类	塑料种类	刀具材料	铣刀的几何角度/(°)			
			前角	后角	主偏角	负偏角
圆柱形平面铣刀	聚乙烯	W18Cr4V	25	25~30	ω=20~22	
	尼龙6	W18Cr4V	8	16	ω=20~22	
	酚醛层压塑料（玻璃纤维）	W18Cr4V YG18	8~10 5	16~20 20~25	ω=20~22	
	酚醛层压塑料（布）	W18Cr4V YG6，YG8	8~10 5	16~20 18	ω=20~22	
	酚醛层压塑料（纸）	YG6，YG8	5	18	ω=20~22	
盘状铣刀	酚醛层压塑料（布、纸）	YG6，YG8	5~8	18~20		—
端铣刀	酚醛层压塑料（布）	W18Cr4V，YG6	8~10	22~25	45	12
	酚醛层压塑料（纸）	W18Cr4V，YG6	8~10	22~25	45	12
	酚醛层压塑料（玻璃纤维）	W18Cr4V YG6	8~10 5	16 16	45 —	—
	聚氯乙烯	W18Cr4V YG8	20 10	20 20	45	—
	有机玻璃	W18Cr4V	10	20	—	—
	环氧树脂	W18Cr4V	0~10	5~10	—	—
立铣刀	酚醛层压塑料（布、纸）	W18Cr4V	10	20	—	—

对于热塑性塑料的铣削，铣刀材料可选用高速钢。对于热固性塑料，可采用高速钢、硬质合金或碳化钨刀尖，铣削玻璃纤维增强塑料时，只能采用硬质合金铣刀。为节约高速钢或硬质合金，对于铣刀直径较大者（$D>75$ mm），可采用镶高速钢或硬质合金刀片的铣刀，刀体材料则用 40Cr 合金钢。硬度和抗拉强度大的塑料，宜选取低的铣削线速度。

1.2 钻孔、铰孔与镗孔

钻孔是在工件上做出圆眼的操作，所用的刀具是钻头，可以选用麻花钻、扁钻、群钻、金刚石钻和飞钻等。铰孔是将工件上已有的孔眼内部加光或修整到需要尺寸的操作，所用的工具是铰刀。镗孔是用一种可以调整的单刃刀具使孔眼扩大的操作。对塑料钻孔和铰孔可用各式的钻床来完成，而对于镗孔最好使用车床进行，若采用钻床，则需要特定的刀具夹持架。

钻头材料一般采用高速钢，对玻璃纤维增强塑料的钻孔，需用镶有硬质合金的钻头，最好采用人造金刚石薄壁钻。麻花钻的结构示意图如图 2.21-4 所示。其钻孔直径宜在 50 mm 以下，如需钻更大的孔，可采用飞钻。塑料用麻花钻推荐参数见表 2.21-3。玻璃纤维增强塑料对于钻削时的钻头有很强的磨蚀性，因此选用金刚石钻头，但该种钻头强度差，性脆易碎，冷却与排尘也比较困难，选用时需加考虑。飞钻的直径可根据要求随意调节，适于采用麻花钻无法钻出要求直径孔的场合。



(a) 一般钻头　　(b) 双割头钻头

图 2.21-4 麻花钻

θ—顶角

表 2.21-3 塑料用麻花钻参数

塑料材料	顶角 θ①/(°)	后角 β/(°)	螺旋角 ω/(°)	前角/(°)	钻头转速/r·min⁻¹		
					3 mm	13 mm	25 mm
聚乙烯	70 ~ 90	9 ~ 15	10 ~ 20	0	1 000	500	250 ~ 500
硬聚氯乙烯	120	9 ~ 15	27	—	1 500 ~ 3 000	200 ~ 1 000	—
软聚氯乙烯	140	30	—	—			
有机玻璃	120	12 ~ 20	27	—	2 000 ~ 3 000	1 000 ~ 2 000	—
聚甲基丙烯酸甲酯	120	12 ~ 20	27	—	—	—	—
聚苯乙烯	60 ~ 90	12 ~ 15	40 ~ 50	0	1 000 ~ 2 000	500 ~ 1 000	100 ~ 500
聚酰胺	70 ~ 90	9 ~ 15	17	—	1 000	800	400 ~ 500
聚甲醛	60 ~ 90	10 ~ 15	10 ~ 20	—			
聚碳酸酯	80	9 ~ 15	27	—			
层压塑料	60 ~ 120②	15	10 ~ 20	10 ~ 15	—	—	—
热固性玻璃纤维增强塑料	70 ~ 80	25	20	15	—	—	—

① 直径小于 15 mm 者取小值，大于 15 mm 者取大值。
② 垂直于层压方向钻孔取小值，平行于层压方向钻孔取大值。

不同塑料所用钻头钻型和几何参数可参照表 2.21-4。

表 2.21-4 钻削不同塑料的钻头钻型和使用范围

被加工材料	钻头形式	钻头材料	锋角 2ϕ/(°)	图形	备注
纤维材料	扁钻	高速钢	40	a	通孔
		YG6	60	a b	通孔与浅盲孔
	麻花钻	高速钢	90 ~ 100		深盲孔
		YG6	100		深盲孔
酚醛塑料 K_{12-2}	扁钻	高速钢	30 ~ 35	a	通孔
		YG6	60	a b	通孔，不盲孔
	麻花钻	高速钢	120		深盲孔
		YG6			
酚醛塑料 K_{73-2}	扁钻	高速钢	35	a	
		YG6	50	b	
	直槽钻头	YG6	50	c	
氨基塑料	扁钻	高速钢	60	a	通孔，不通孔
		YG6	60	b	通孔
	麻花钻	高速钢	120		深盲孔
		YG6	120		深盲孔
多聚苯乙烯	麻花钻	高速钢	90 ~ 100		通孔，不通孔

钻孔的工艺条件主要根据塑料的性能和孔径来选择，一般说来，塑料硬度越高，弹性变形越小，钻头转速应越大，进钻速度应越小；孔径越大，转速越小。

因塑料塑性较大，应选择比公称直径稍大的钻头，一般应大出 0.05 ~ 0.25 mm，最好使用加工塑料的专用钻头。在塑料件上钻孔，采用风冷较好，若一定要用冷却液，应依塑料品种选择，避免使用可引起塑料变质的冷却液。对于层压塑料，应尽可能避免在与层间平行方向上钻孔，如果必须在此方向钻孔，应该用夹具夹紧工件，以防开裂。采用群钻钻孔时，其切削用量可比普通麻花钻钻孔提高 1 倍。金刚石钻头钻削玻璃钢时，若孔径不超过 40 mm，转速可取 $N=$ 4 000 r/min，进钻速度 25 ~ 35 mm/min，用水冷却，钻削高模量复合材料，如硼纤维-环氧复合材料时，可使用金刚石包心钻头，用钢作为垫背支持，转速可在 50 ~ 5 000 r/min 的很大范围内变化，用自动流动式或淹没式冷却液冷却。为延长钻头寿命，钻削过程中应将钻头退出数次，钻完后将钻心的切屑除去。

铰孔与钻孔相似，但比钻孔容易。镗孔在很多地方与车削的要求相似，不再做介绍。

1.3 加工螺纹

螺纹的加工分为攻螺纹和车螺牙两种。攻螺纹指在孔眼内制造内螺牙，车螺牙指在柱形体上制出外螺牙。攻螺纹是在攻螺纹床或有攻螺纹附件的钻床上进行的，有时也用手工进行，采用的刀具是丝锥。车螺牙可用车削或铣削完成，也可以手工用螺纹板牙来完成，还可采用砂轮加工的方法。

攻螺纹时应先在制件上钻一孔眼，此孔的直径理论上应等于丝锥的内径，打底眼的钻头一般比丝锥内径大。决定底钻直径的大小可用下式计算：

$$D = T - 2nd$$

式中，D 为底钻的直径；T 为丝锥的外径；d 为螺牙深度；n 为螺牙深度的百分比，通常取 50%～75%，T 值较小时偏高，较大时偏低。

由于热塑性塑料具有较大的弹性回复，丝锥的直径应比预定孔眼直径大 0.05 mm，对于聚酰胺制品则需大 0.12 mm。用高速钢丝锥攻螺纹的切削速度推荐用表 2.21-5 中的数据。丝锥的沟槽应力求光滑以便于导屑。攻螺纹时最好不用润滑油和风冷。如果制品是在温度变化较大的情况下使用的，最好不用螺旋接合。攻螺纹后的成品最好经过热处理，以避免成品因攻螺纹所造成的内应力而使得强度不足。

表 2.21-5　攻螺纹

塑料种类	丝锥的沟槽数	切削速度/$m \cdot min^{-1}$
醋酸纤维素	2～3	15～30
有机玻璃	4	12～25
聚酰胺	3～4	25～40
聚苯乙烯	3～4	8～12
热固性塑料	3～4	18
层压塑料	3～4	8～12
玻璃纤维增强塑料①	3～4	20

① 应用带有硬质合金头顶尖的丝锥。

车螺牙的螺纹板牙有整块的，也有分成两至四瓣并将其固定在外壳中组成的。螺纹板牙的尺寸有一定的标准，在车螺纹时，先将其放大少许，再分一次或几次缩小到规定尺寸，因而螺牙的车削分粗铰、光铰几次完成。这种方式完成的螺牙，其光滑和准确程度比一次完成的高得多。在手工铰牙之前，圆柱体的前端应先做成 45°的斜角，斜角的长度应达到一个牙深。

热固性塑料、层压塑料和玻璃纤维增强塑料的攻螺纹和车螺牙，除丝柱或丝孔直径不超过 6 mm 外，一般都用车削或铣削完成。最好使用粗螺纹，切削时尽量不用冷却剂，若实在困难时可用松节油、水或轻质油料。

由于玻璃纤维增强塑料的磨蚀性很强，如用硬质合金等金属车刀加工，用砂轮磨削，砂轮转速可达 2 400 r/min，工件转速为 8～11 r/min，砂轮的磨削部分，每修磨一次，可加工 20～25 只工件，且废品率低，但砂轮仅能加工外螺纹。

1.4　其他加工方法

1）锯切　锯切塑料的具体方法有弓锯、带锯、圆锯及筒锯等。弓锯法一般较少采用。带锯法主要用于直线锯切，也可用于曲线锯切或制品修饰，适用于厚度较大且没有填料的塑料的锯切。圆锯法主要用于直线锯切，也可用于制品的修饰，该法在塑料成形工艺中用得最多。筒锯用于锯切圆形板材或在板材上开大孔。

为防止锯切时过热，带锯和圆锯均可用冷风或液体冷却剂（如肥皂水等）冷却，干锯时需设防尘装置。

2）剪切、冲切和冲孔　剪切是用铡刀借适当的机械压力将塑料片材进行剪裁的方法。冲切是用具有一定形状且带有刃口的冲模进行剪裁。若冲切只限于在片材上形成孔眼则称为冲孔。剪切硬制品采用剪床、铡床，软制品采用切纸机、电剪刀、普通剪刀。冲切和冲孔常用的设备是人力或机械压机，工具分别是冲模和冲头。

剪切或冲切醋酸纤维素、聚乙烯和软聚氯乙烯等片材时，若厚度不大于 1.5 mm，则可在室温下进行，若厚度大于 1.5 mm，在剪切或冲切前需加热到 40℃左右。剪切厚度为 20 mm 的硬聚氯乙烯板时，需加热到 80～120℃进行。热固性塑料制品和层压材料由于容易造成破裂，一般都不大用于剪切和冲切。

各种薄形热塑性塑料片材的冲孔均可在常温下进行，较厚的则在较高温度下进行，一般不超过 50℃。冲孔也不用于热固性塑料制品，但可用于厚度不大于 2.5 mm 的层压塑料和玻璃纤维增强塑料。

3）激光加工　如果将激光集中在塑料制件的某一点上，激光就能在其光柱所触及的范围内沿着前进方向将塑料全部摧毁，这样，塑料制件不做任何移动，指定照射的部分就会被激光打成孔眼，而当制件移动时则被切成长缝。由激光转成热能不仅极为集中而且十分快速，使转化的热能向非照射部分的传递接近于零。在所有各类激光器中，二氧化碳激光器较适合加工塑料，具有结构简单、造价低廉、工作效率高以及所放出的 10.6 μm 波长的红外线能为塑料强烈吸收并转化为热能等优点。

激光打孔一般以脉冲方式进行，对不厚的塑料一次脉冲就能打出一个孔，打深孔时，如果一次打不成，可用多次脉冲的方式进行，因此片材的移动不需连续地进行。用激光打成的孔眼，其尺寸精度不高。绝大多数塑料都可用激光打孔、切削和焊接，但有些塑料是不适宜的，如聚氯乙烯，用激光加工会有刺激性气体放出；酚醛、环氧等热固性塑料在加工过程中会产生气泡；硝酸纤维素易燃，也不适用。

4）超声波加工　用于焊接塑料制品的超声波焊接机，也可用于切割分离注塑制品的浇铸系统，分离的表面相当光洁，可以省掉去除飞边和抛光的工序。所以特别使用于要求低粗糙度的高档产品。凡能用超声波焊接的塑料，也能用超声波除去浇铸系统，如聚苯乙烯、ABS、聚碳酸酯、有机玻璃、聚酰胺、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚甲醛、聚砜、聚酰亚胺和聚苯醚等。但是，如果塑料很脆或很软，效果就不好。很脆的易断裂，很软的则不能有效地传递超声波能量，无法切割，如低密度聚乙烯。

5）水刀加工　以工作压强为 200～400 MPa、喷射速度为 300～1 200 m/s 的液体巨大动能冲击工件，使其断裂，完成切割工作，称为高压水流切割，简称水刀切割。所用液体一般是水，也可在水中加入适量聚合物（如聚乙烯醇），使喷射的水流密集成束，避免喷射时分散成扇形，因而集中了喷射流的能量，提高了切割效率。水流速度可以达到双倍声速。水刀切割可切割任何性质的塑料，特别适于切割塑料复合材料，如碳纤维、石棉和玻璃纤维增强塑料，不用任何刀具，可切割各种尺寸和形状的工件，并可进行点切割（打孔），切缝细，被切割材料的损失少，加工精度高，加工面光洁，无需再进行精加工，大大减少了切割噪声，根除粉尘污染。

2　塑件修饰

2.1　机械修整

塑料件根据不同的使用场合和使用要求需要对其表面进行处理，即修整。常用的修整方法有机械修整、涂饰、施彩等，其中机械方法又可分为锉削、打磨、抛光、滚花、喷砂、高压水冲击、揉面等。

1）锉削　在塑料制品成形加工过程中，锉削一般被用

作模塑制品和板材的修平，除去飞翅、浇铸系统、毛刺，塑料制品钻孔或攻螺纹后的孔边修饰以及修改制品的局部尺寸等，也可用作锉斜面、制曲面。

锉刀的形状、大小以及表面粗糙程度各不相同，应根据被锉制品的硬度、脆性、柔曲性和耐热性来选择，锉刀的尺寸及形状应与制品被锉部分的尺寸和形状相适应。通常，清理飞翅及浇铸系统的去除均可采用平面锉或半圆锉进行锉削。

对于热塑性塑料制品的锉削一般不用锉刀，而用刀刃锋利的三角刮刀。若必须使用锉刀时，软质塑料宜采用倾斜角为45°的单纹剪齿形粗锉（平的或半圆的），粗齿和长角的锉刀有利于锉屑的自落，细齿屑容易被锉屑淤塞。硬质塑料不易使锉纹堵塞，可使用细纹锉。像尼龙类很韧的塑料，耐腐蚀性很强，不易锉削。锉平板、片材的边缘时，宜采用铣齿锉，锉刀与被锉边缘最好成20°角。

去除热固性塑料制品上的废边、板材的边角、锯切的毛口或开切斜面时，应先击落飞翅的粗大部分，然后采用铣齿锉的中锉纹锉刀进行锉削。层压材料废边的去除，通常用切割而不用锉削，只有在修整表面、修整大小、清除飞边和清理孔口时才用锉削。

在大批量生产时，圆形或筒形工件的飞翅可以采用半自动化的方法来清除，方法为将工件夹持好，沿其轴心旋转，利用踏板将已装好的锉刀或砂轮推至工件的飞翅上即可。

对于小型圆形工件（如纽扣、瓶盖等），也可以根据同样的原理通过全自动操作达到消除飞翅的目的。

2）磨削　用砂轮或砂带去除模塑制品废边或浇铸系统残根的方法称为磨削。磨削也常用于磨平表面、磨出斜角或圆角、修改尺寸或粗化表面（供黏合用）等。热塑性和热固性塑料制品均适用，且无显著差别，一般用砂带进行，可干磨也可湿磨。磨削量大的可先用粗磨，后用细磨。砂带的速度一般为 600～1 500 m/min。

3）转鼓抛光　转鼓抛光是对小型模塑制品的一种修饰作业，又称滚光或滚筒研磨。它不仅适用于热固性塑料制品，同时也适用于热塑性塑料制品。转鼓抛光所用的仪器为八角形（或六角形）的转鼓，直径为 50～75 cm，内置有多个用来盛装各种不同颜色制品的口袋。转鼓被安放在水平的转轴上，通常由带传动，转动速度为 15～25 r/min。抛光时，将制品盛入口袋内（放入总量不超过转鼓容量的 1/3），并放进适当数量的磨料及菱形硬木块。所用的磨料有天然研磨石、人造研磨石（加工成块状）、金属介质、有机物介质（竹、木屑）、塑料介质（硬质塑料）、废皮革等。放入菱形硬木块的作用是使转动的制品发生参差不齐的运动，从而有利于彼此间的摩擦。废料只是在对制品进行抛光时使用。如果只是去除飞翅及浇铸系统残根，则不需要放入磨料。

如果采用转鼓抛光来减小热固性塑料制品的尺寸，则转鼓必须是密封的，同时在转鼓中还需加入一些具有切削作用的磨料，如砂布或砂纸条，甚至转鼓内壁镶衬砂布，同时转速应提高到 20～35 r/min。

4）抛光　抛光是用表面附有磨料或抛光膏的旋转布轮对塑料制品表面进行处理，可用于结构较复杂的较大工件的打光。根据不同的加工要求，抛光可分为灰抛（也称砂磨）、磨削抛光和增泽抛光。灰抛主要用于清除工件表面上不能用湿磨除去的冷疤、斑痕和微量的废边，适用于热塑性塑料的抛光；磨削抛光是将工件的粗糙表面加工成平滑的表面；增泽抛光是将平滑的表面加工成具有光泽的表面。

抛光用的布轮有的是粗平纹布做成，也有的是用厚绒布，甚至是毛毡做成。抛光轮就是用这些材料做成圆片并叠成 3～4 cm 厚的轮子。按照对布轮软硬要求的不同，可以将圆片加缝或不加缝，加缝的布轮比不加缝的硬；加缝针脚小的较硬（一般加缝针脚为 3～6 mm）。抛光轮上用的抛光膏，一般都伴有二氧化硅细粉，而增泽抛光用的则为石蜡一类的物料。抛光轮的圆周速度为 15～35 m/s。若抛光轮的直径为 20～40 cm，则相当于 1 000～1 700 r/min。

对热塑性塑料制品的抛光，应避免使用柔软性差和转速过大的抛光轮，抛光轮的圆周速度宜低于 20 m/s，制品与抛光轮接近的压力也不应太大。对热固性塑料制品的增泽抛光，所用的抛光膏大多是加有水磨矾土和石蜡、油脂等组成的膏状物，所用的抛光轮都是平直不加缝的布轮，其圆周速度一般为 20～25 m/s。层压塑料制品的抛光与热固性塑料制品相同。几种常见塑料的抛光工艺见表 2.21-6。

表 2.21-6　常见塑料的抛光工艺

名称 \ 工艺及磨料	磨削抛光	增泽抛光
聚苯乙烯	布轮 ϕ300 mm，加二氧化硅细粉、加绿油、加或不加蜡脂	布轮 ϕ250 mm，加氧化铬 30%、石蜡 70%，或用高级牙膏、湿去污粉
尼龙 1010	布轮 ϕ250 mm，涂黄油膏	布轮 ϕ250 mm，涂白油膏
酚醛及透明有机玻璃	布轮 ϕ300 mm，涂黄油膏或白油膏，或用细二氧化硅粉	布轮 ϕ250 mm，涂白油膏或 30% 的石蜡、70% 的氧化铬混合物
彩色珠光有机玻璃	布轮 ϕ250 mm，涂白油膏	布轮小于 ϕ250 mm，涂白油膏

5）溶浸增亮和透明涂层　把热塑性制品浸入一种可溶的有机溶剂中，然后在一种不溶的液体中浸少许时间以除去其表面上附着的溶剂，则制品表面上的细小不规则物如机械加工的刀痕等，可以借此除去的方法称为溶浸增亮。此法适用于可被溶剂溶解的热塑性塑料，但是聚苯乙烯、聚碳酸酯等对环境应力开裂敏感的塑料最好不用此法。

工业上对此法进行改进，将树脂溶液直接喷涂于制品的表面，形成透明涂层。如果树脂溶液对被涂塑料制品具有溶解作用，其作用与溶浸增亮类似，但此法还可用于不能被树脂溶液溶解的塑料制品。除聚四氟乙烯、聚乙烯和聚丙烯等少数几种塑料外，大多数的塑料都已有有效的表面填料，使用透明涂层最多的塑料是玻璃纤维基的聚酯、环氧和三聚氰胺层压材料。进行喷涂时，需有一定的喷涂技术，喷涂好的制品应用热空气干燥并避免灰尘。

喷涂应在适当的大气湿度下进行，如果在正常的操作下涂层的附着力仍不强，则可能是因为压制制品时模具上的润滑剂和现用的涂层溶液之间缺乏互溶性、压制时润滑剂用量过多或者被处理的制品已沾有油腻和水等。

2.2　电镀

电镀是利用电化学原理对导电材料表面进行涂盖金属层的一种方法。目前，用于电镀的塑料制品很多，如 ABS、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯、聚砜、脲醛、环氧玻璃钢、聚四氟乙烯等，但与镀层的结合力、物理力学性能、对温度的适应能力、外观等却有较大差异（见表 2.21-7～表 2.21-9），最常用的是 ABS 和聚丙烯制品。

表 2.21-7　ABS 电镀前后性能比较

物理力学性能		电镀前	电镀后①
拉伸强度/MPa		37.8	50
弯曲强度/MPa		58.3	82.4
拉伸弹性模量/MPa		2 128	4 119
弯曲弹性模量/MPa		2 128	6 178
冲击强度/J·m⁻¹		21 560	32 340
热变形温度/℃	载荷 1.8 MPa	88	101
	载荷 0.5 MPa	97	132

① 镀层为铜-镍-铬。

表 2.21-8　部分塑料电镀前后性能比较①

塑料材料	拉伸强度/MPa		弯曲强度/MPa		冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	
	电镀前	电镀后	电镀前	电镀后	电镀前	电镀后
聚氯乙烯	46.5	59.4	—	—	—	—
聚苯乙烯	32.8	42.8	87.6	101.2	1 568	1 891
有机玻璃	70.4	80.7	68.6	82.4	1 833	2 146
醋酸纤维素塑料	39.6	46.2	44.6	53.3	1 254	1 548
酚醛（层压材料）	65.4	72.1	96.1	115.1	1 735	2 097
脲甲醛塑料	51.5	60.2	82.4	92.7	1 470	1 735
三聚氰铵甲醛塑料	44.6	49.8	65.2	73.8	1 264	1 627

① 镀层厚度：底层铜 7.6 μm，面层铬 12.7 μm。

表 2.21-9　部分塑料电镀前后的热变形温度

塑料材料	热变形温度/℃	
	电镀前	电镀后
聚氯乙烯	77	107
聚苯乙烯	77	113
有机玻璃	68	122
醋酸纤维素塑料	71	96
酚醛（无填料）	127	254
脲甲醛塑料	127	160
三聚氰胺甲醛塑料	132	210

塑料制品电镀过程包括脱脂（净化）、粗化、敏化、活化、化学镀、电镀和抛光工序。

1）脱脂　当制品表面留有分型剂或润滑剂之类的物质时，必须进行脱脂处理。脱脂溶液有碱性和酸性两种，前者的应用较为广泛，其工艺条件见表 2.21-10，其中条件二适应于油污不严重的工件。

表 2.21-10　碱性脱脂工艺条件

工　艺		条件一	条件二
成分	氢氧化钠含量/$g\cdot L^{-1}$	70～80	30
	磷酸三钠含量/$g\cdot L^{-1}$	20～30	50
	碳酸钙含量/$g\cdot L^{-1}$	10～20	40
	肥皂粉含量/$mL\cdot L^{-1}$	5～10	—
脱脂工艺	温度/℃	>50	50
	时间/min	5～30	视工件而定

2）粗化　粗化是使塑料制品表面粗糙，加大表面积，并使塑料表面由憎水转变为亲水，使处理液能均匀地润湿表面，提高对金属层的黏附力。粗化的方法有机械法和化学法两种，机械法一般是用砂纸将制品表面打毛，或用喷砂处理使制品表面毛糙，会在表面留下明显的痕迹，影响电镀后的美观，因此装饰用塑料镀件一般不选用此法。对于形状复杂的制品宜采用化学粗化法。某些塑料化学粗化配方和工艺条件见表 2.21-11。

表 2.21-11　某些塑料化学粗化配方及工艺条件

塑料	配方	工艺条件
聚乙烯	重铬酸钾 20 g，硫酸①930 g，水 50 g	70℃，5～15 min
聚苯乙烯	硫酸 950 mL，过二硫酸钾 3 g，硝酸银 3 g	50～70℃，12～30 min
聚丙烯	重铬酸钾 6.5%，硫酸 93.5%	30～50℃，5～10 min
ABS	铬酐 150～200 g，硫酸 1 000 mL，水 450 mL	40～50℃，60 min
聚氯乙烯	重铬酸钾 85 g，硫酸 915 g	50～70℃，3 min
有机玻璃	硫酸 19 份，磷酸 14 份（体积比）	30℃，2～5 min
尼龙 1010	铬酐 100～200 g，硫酸 500～600 mL，水 1 000 mL	15～30℃，2～4 min
聚甲醛	重铬酸钾 20 g，硫酸 930 g，水 50 mL	15～20℃，15～25 s
聚砜②	铬酐 33 g，硫酸 870 mL	70～85℃，15～20 min
聚碳酸酯②	氢氧化钠 90 g，氯化钠 90 g，水 1 000 mL	93℃，10 min

① 本表中所列硫酸的相对密度均为 1.84。
② 制品粗化前应消除内应力。

3）敏化　敏化处理是将粗化后的制品置于含有敏化剂的溶液中进行浸渍，使制品表面吸附一层易于氧化的金属离子，以便在下道工序中发生氧化还原反应，并在工件表面形成具有催化作用的贵金属薄膜。敏化处理所用还原剂较多，有氯化亚锡、硫酸亚锡、三氯化钛等，用得最广的是酸性氯化亚锡溶液。敏化后的工件必须用蒸馏水彻底清洗，并在 60～65℃干燥。

4）活化　为了加快化学镀的沉积速度和促进镀层均匀，塑料制品只进行敏化处理是不行的（除化学镀银外），必须在敏化后的镀件表面再吸附一层催化金属微粒，以此作为化学镀的催化中心，可用的活化液有氯化钯、氯化金或硝酸银的水溶液。

5）化学镀　化学镀是塑料制品电镀前的最后一道准备工序。它是一种化学还原过程，使溶液中的金属离子被还原成金属而沉积到塑料制品表面。化学镀常用的有化学镀铜、化学镀镍和化学镀银等。活化后的塑料制品需先进行碱性化学镀铜，尔后可以在酸性介质中电镀。化学镀铜溶液的配方和工艺条件如下：硫酸铜 5 g；酒石酸甲钠 2.5 g；氢氧化钠 7 g；甲醛10 g；水 1 000 mL；EDTA 二钠盐 12.8 g；温度 15～20℃；时间 20～30 min。

化学镀镍的工艺条件如表 2.21-12 所示。

表 2.21-12 化学镀镍工艺条件

	工艺	(1)	(2)	(3)	(4)
成分①/(g/L)	$NiCl_2\cdot6H_2O$	25	48	—	30
	$Ni(H_2PO_2)_2\cdot6H_2O$	—	—	32	—
	$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	30~40	20	—	10
	氯化铵	30	27	—	50
	氨水(25%)	30~35 ml/L	65 ml/L	调节pH值	调节pH值
	$Na_4P_2O_7\cdot10H_2O$	—	—	20	—
	乳酸	—	—	20	—
	丙酸	—	—	50	—
	氟化铵	—	—	10	—
	亚硝酸钠	0.02~0.1	—	—	—
	柠檬酸钠	—	—	—	100
镀镍工艺	pH值	9	8.9	8~9.5	8~10
	温度/℃	30	30	30~60	90~98
	镍沉积速度/$\mu m\cdot h^{-1}$	1.8	1.6	10~50	8

① 配液浓度单位，另有注明者除外。

化学镀银溶液分为A、B两种（见表2.21-13），使用时，将两种溶液以1:1混合均匀后，立即将工件放入并振荡，以使反应均匀，温度为15~30℃，时间为数分钟，尔后用水冲去表面的沉淀物。溶液只能使用一次，用后要及时处理，不能存放，以防形成爆炸性物质。

表 2.21-13 化学镀银

成分		用量
A	硝酸银含量/$g\cdot L^{-1}$	16
	氢氧化钠含量/$g\cdot L^{-1}$	7
	氨水含量/$mL\cdot L^{-1}$	50
B	葡萄糖含量/$g\cdot L^{-1}$	3

6) 电镀　塑料制品经镀前处理和化学镀后，表面附着一层金属薄膜（厚度一般为5~20 μm），而这层薄膜并不能满足制品在防腐、耐磨、耐热、导电、焊接和装饰等方面的要求。因此，化学镀后的制品还需采用常规电镀法使镀层加厚。可以电镀的纯金属有金、银、铜、镍、铬等，一般以后三种为主，也可电镀某些合金。

由于塑料的热膨胀系数比金属镍、铬等大得多，所以在化学镀层上直接镀镍后，当温度急剧变化时将发生镀层开裂、起皮等现象。如果在化学镀层上镀上一层较厚的金属层，而这种镀层在镀件受到温度急剧变化时，就可以起到“热缓冲”作用，能提高镀件的耐温度变化能力。金属铜能基本满足这种要求，所以装饰性电镀在镀亮镍之前，一般要镀一层较厚的酸性铜，再镀光亮镍。

2.3 施彩

在塑料的着色中，虽然表面着色不像原液着色塑料占的比例大，但在性能要求和成本许可的情况下，也是重要的装饰着色方法。对于一般塑料，表面着色有三种方法，即涂漆、印刷和染色。

(1) 涂漆

涂漆法是塑料表面装饰的一种重要方法，它是通过镂空板或直接在塑料制品表面上涂漆。对于深色树脂制浅色制品，涂漆是唯一的方法。对于工业用品，涂层除具有以上作用外，还可将塑料与使用环境中的热、光、氧、水、气体、盐雾、腐蚀性液体等隔开，增强抗紫外线、抗辐射、防静电、抗化学腐蚀性、耐候性、防火性。

为保证涂漆具有良好的附着力，塑料的表面涂覆要求严格选择溶剂，可用于塑料涂饰的涂料一般有：过氯乙烯漆、聚醋酸乙烯漆、氯乙烯-醋酸乙烯共聚树脂漆、醋酸丁酸纤维素漆、乙基纤维素漆、硝基漆、氨基树脂漆、醇酸树脂漆、环氧树脂漆、酚醛树脂漆、缩醛漆、聚氨酯漆、聚酯漆、聚酰胺漆、丙烯酸漆、有机硅漆、水稀释性漆等。热塑性塑料一般在不同程度上对溶剂侵蚀比较敏感，最严重的情况下，溶剂能使塑料变形甚至龟裂，而热固性塑料能耐大多数溶剂，想用溶剂腐蚀的方法来增大附着力，其效果不稳定，会在密度低的部位形成模糊不清的斑点，可溶剂却能使塑料良好地润湿，通过正确选择溶剂配方、退火温度以及成形条件能克服这一缺点。丙烯酸漆在塑料涂饰中应用很广，表2.21-14列出了部分丙烯酸漆的性能和用途以供参考。

根据被涂塑料的性质、使用目的、工艺要求及制品的价值和涂料的价格等来选择涂料，可参考表2.21-15。

对聚氨酯泡沫塑料涂漆时，残余的分型剂对涂层附着力尤其有害，因此必须去除。为除去聚硅氧烷，需使用三氯乙烯或者全氯乙烯等强溶剂。某些含有可溶于溶剂的润滑剂的塑料，可以用涂色法着色，若增加润滑剂用量，则可能会影响光泽问题。

大部分塑料都带有静电，会干扰漆的流动性，可用适当的除静电剂除去静电。用除静电溶液清洗塑料时，要同时清洗全部部件。另一种方法是用空气离子喷枪除掉制品表面的灰尘和其他污物，并防止重新污染。

有些难以着漆的塑料，如聚烯烃类塑料，为了使涂层粘接牢固，需要进行预处理，常见的预处理方法有火焰、酸、蒸气及溶剂。用火焰处理时，喷在塑料表面上的热氧火焰（1 100~2 800℃）的时间应尽量短。在不规则制品上，要实现整个制品的有效处理比较困难。用酸处理时，制品应在酸液中浸泡3~5 min，然后经过冲洗和干燥之后再涂漆。聚甲醛类塑料也可以进行类似的短时间预处理，但要小心，以防破裂。用蒸气或溶剂处理时，塑料部件要浸于热溶剂中15~30 s，所以溶剂最好是全氯化乙烯、三氯化乙烯或甲苯。与酸法和火焰法处理不同，它们会改变塑料表面的化学性质；蒸气腐蚀会导致制品表面膨胀并变得粗糙，制品经处理后会变形，因此应在一定时间内涂漆，否则预处理失效。

涂漆方法目前主要有喷涂、辊涂、浸涂、帘涂、刷涂等，最常见的是喷涂。各种涂饰方法比较见表2.21-16。

表 2.21-14 部分丙烯酸漆的性能和用途

名称	主要成分	性能和用途	配合情况
各色丙烯酸磁漆	丙烯酸酯树脂，硝化纤维素，颜料，混合有机溶剂等	优良的保光、保色、抗潮、耐磨性。涂膜细腻光亮，色泽鲜艳，色谱丰富，附着力强，储藏稳定，使用方便，专用于ABS、聚苯乙烯、抗冲聚苯乙烯等制品表面喷涂	涂于ABS，配合相应的稀释剂。涂于聚苯乙烯、抗冲聚苯乙烯，需先用A-7丙烯酸清漆打底层（隔离），尔后配合抗冲聚苯乙烯专用稀释剂和涂布面漆。与黑色丙烯酸磁漆配合，可任意调节光泽

续表 2.21-14

名称	主要成分	性能和用途	配合情况
黑色消光丙烯酸磁漆	丙烯酸酯树脂，硝化纤维素，颜料，消光剂，混合有机溶剂等	涂膜平整光滑，消光性能优良，附着力强，储藏稳定，使用方便，专用于 ABS、聚苯乙烯、抗冲聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚树脂等制品表面涂装	涂于 ABS，配合相应的稀释剂。涂于聚苯乙烯、抗冲聚苯乙烯，需先用 A-7 丙烯酸清漆打底层（隔离），尔后配合抗冲聚苯乙烯专用稀释剂和涂布面漆。与黑色丙烯酸磁漆配合，可任意调节光泽
丙烯酸清漆（Ⅰ）	丙烯酸酯树脂，硝化纤维素，混合有机溶剂等	加入铝粉，储藏稳定性好，无变色和金属亮度变暗的缺点，专用于 ABS 制品上光和调制金属色	加入 5% ~ 7% 非浮型铝粉浆，适当调入各色丙烯酸磁漆，可调制成各种光彩色弱金属感涂层；加入 10% ~ 15% 非浮型铝粉浆，再按上述步骤，则可调制成强金属感涂层
丙烯酸清漆（Ⅱ）①		有色泽浅、光泽好、保光、保色、抗潮、耐磨等优良性能，加入铝粉，储藏稳定性好，无变色和金属亮度变暗的缺点，专用于 ABS、聚苯乙烯、抗冲聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚树脂等制品的上光和调制金属色	加入 4% ~ 6% 非浮型铝粉浆，适当调入各色丙烯酸磁漆，可调制成各种光彩色弱金属感涂层；加入 8% ~ 10% 非浮型铝粉浆，按上述步骤，可调制成各种强金属感涂层；加入 12% 浮型铝粉浆，按上述步骤，可调制成铝色强金属感涂层

① 上海涂料研究所 AP-3 涂料（非标命名）。

表 2.21-15 塑料涂料选择参考表

塑料材料	推荐的涂料类型
硬聚氯乙烯	过氯乙烯漆、醋酸乙烯漆、聚氨酯漆、硝基漆
软聚氯乙烯	聚氯乙烯漆、聚氯乙烯糊、聚氨酯漆、氨基酸漆、聚乙烯丙烯酸漆
聚苯乙烯	丙烯酸酯漆、丙烯酸硝基漆、环氧树脂漆、过氯乙烯漆、乙烯基漆、乙基纤维素漆、缩丁醛漆
ABS	乙烯基漆、改性乙烯基漆、聚氨酯漆、环氧树脂漆、环氧醇酸硝基漆、酸固化氨基漆
聚碳酸酯	聚氨酯漆、丙烯酸漆、改性丙烯酸漆、双组分丙烯酸酯族聚氨酯漆，有机硅漆
聚甲醛	聚氨酯漆、丙烯酸漆、改性丙烯酸漆
聚乙烯①	聚氨酯漆、丙烯酸漆、改性丙烯酸漆、环氧树脂漆
聚丙烯①	聚氨酯漆、丙烯酸漆、改性丙烯酸漆、环氧树脂漆、无规氯化聚丙烯漆
聚丙烯酸酯	丙烯酸漆、改性丙烯酸漆、硝基漆、聚氨酯漆、环氧树脂漆、醋酸丁酸纤维素漆、有机硅漆
氨基塑料	醇酸树脂漆、氨基漆、乙烯基漆、环氧树脂漆、聚酰胺漆
聚氨酯	聚氨酯漆、醇酸树脂漆
聚酯	聚酯漆、聚氨酯漆、环氧树脂漆
玻璃纤维增强聚酯	醇酸树脂漆、硝基漆、乙烯基漆、缩醛漆、聚氨酯漆、环氧树脂漆
聚酰胺	丙烯酸漆、乙烯基漆、聚氨酯漆、聚酯漆
聚苯醚	聚氨酯漆
醇酸塑料	醇酸树脂漆、聚氨酯漆、丙烯酸漆、环氧树脂漆
缩丁醛塑料、醋酸乙烯以及共聚塑料	乙烯基漆
酚醛塑料	醇酸树脂漆、聚氨酯漆、丙烯酸漆、环氧树脂漆
环氧塑料	大部分漆皆可用
三聚氰胺塑料	硝基漆、缩醛树脂漆
乙基纤维素塑料	乙基纤维素漆、硝基漆
醋酸纤维素塑料，丁酸纤维素塑料	丙烯酸漆、改性丙烯酸漆、硝基漆、醋酸纤维素漆、醋酸丁酸纤维素漆
硝基纤维素塑料	硝基漆、其他纤维素漆

① 必须经过臭氧或离子辐射或火焰处理后，方可涂饰。

表2.21-16 各种涂饰方法的比较

涂饰方法	优缺点	适用涂料			适用范围（工件）	作业效率	设备费用
		溶剂挥发速度	黏度	种类			
刷涂	工具简单，机动灵活，消耗涂料最少，但速度慢，质量差，劳动强度大，劳动保护差	挥发慢好	稀、稠均可	调和漆，合成磁漆，水性漆	小面积、小批量工件	低	小
刮涂	一次可得厚涂层	取初期挥发慢者	塑性流动大者	腻子	较平滑的工件	低	小
手工喷涂	设备简单，投资少，无高压电设备，速度快，质量比刷涂好，但消耗涂料最多，劳动强度大，劳动保护差	取挥发速度快者	取触变性小者	挥发性涂料	小批量、大面积工件	高	中
自动喷涂	设备不甚复杂，无高压电设备，可密闭操作，劳动保护较好，劳动强度不大，涂料消耗较多	取挥发速度快者	取触变性小者	挥发性涂料	小面积、大批量工件	高	中
高压无气喷涂①	设备组件较少，体积小，质量轻，携带方便，操作简易，机动灵活，涂料消耗量较多，劳动保护差，劳动强度大	取挥发稍慢者	取触变性小者	挥发性涂料	小批量、大面积工件	高	中
静电喷涂	涂层均匀度、光泽度、附着力均好，涂料消耗少，速度快，效率高，易于自动化、远距离、密闭操作，劳动强度低，劳动保护好，但设备较复杂，并有高压电设备，涂料消耗比刷涂多	取挥发慢者	取触变性小者	溶液型涂料	大批量工件，但不适于特大工件	高	大
辊涂	连续操作，无涂料飞扬，用料省，速度快，质量好，劳动保护好，劳动强度低，但只可涂布连续膜片材料			连续膜片		高	小
浸涂	操作简单，可自动化，涂层均匀，涂料利用率较高，但工件表面全被涂布，涂层难免泪滴、流痕、淌流，溶剂损耗大	取挥发稍慢者	取有塑性流动者	磁漆等	连续平片或其他形状工件	高	中
淋涂	设备简单，可密闭自动操作，用料比浸涂省，但难用触变涂料和金属涂料	取挥发稍慢者	取有塑性流动者	磁漆等	各种形状不规则工件	高	中
帘涂	可用各种涂料，包括热熔型、溶液型、水分散型涂料的涂布，但表面凹处易夹带空气	取挥发快者	取触变性小者	硝基漆，磁漆，丙烯酸漆	不连续的片材和形状不规则的工件	高	大

① 若将涂料加热，用泵加压后喷涂，则称高压无气热喷涂，可涂厚膜。

塑料的涂漆可在空气中自行干燥，也可在高温下烘干。具体用哪种方法应视涂料配方而定，一些塑料可以烘烤而又不发生变形的典型温度是：聚苯乙烯（60～65℃）；丙烯酸类塑料（65～80℃）；ABS（80～90℃）；酚醛塑料、脲醛塑料类热固性塑料（100～150℃）；聚碳酸酯、聚丙烯、聚砜和聚苯醚（130～140℃）。装有溶剂的烘箱，不管是间歇式烘箱还是连续式烘箱，都应当是通风的。

为保证一些难以着色塑料（如聚烯烃类塑料）涂漆的质量，目前，常采用的固化涂料技术有紫外线辐照和电子束辐照。现在用得最多的是紫外线辐照法。

（2）印刷

工业上用的塑料印刷方法很多，有凸版印刷、凹版印刷、丝网印刷、胶印、转印、热压印等，大多采用了类似于传统的纸张印刷的方法和设备。印刷方法的选择应视塑料制品的形状、油墨和颜料的种类以及印刷操作的自动化程度而定，应尽量采用最经济的印刷方法。

1）凸版印刷　凸版印刷特点是印版图文高于空白部分，有平压、圆压和轮转压等方法。将油墨盘中的油墨通过浸渍辊和网文辊使一定厚度的墨层传递到版辊的凸起部分，当承印物（一般为塑料薄膜）通过版辊与压辊的间隙时，版辊凸起部分的墨层转移到薄膜表面形成与原稿相同的图文。可用于塑料印刷的凸版印刷机械有凸版平压印刷机和橡皮凸版转轮印刷机两种。

2）凹版印刷　凹版印刷的印版，其图文部分低于空白部分，凹版多制呈圆筒形，称为印辊。在墨盆中滚过的印辊整个版面上都沾有一层油墨，用刮刀刮去辊面上的油墨使其成为空白区，而凹下的部分则被油墨填满，当印辊轻压承印物（薄膜）时，凹下部分所含的油墨就转移到对油墨具有一定附着力的薄膜面上形成与原稿相同的图文。目前使用的凹版印刷机械有一线式（或单元式）和中心鼓式两种。

3）丝网印刷　丝网印刷又称丝印或绢印，用光刻法或化学法加工的金属丝网或尼龙丝网印刷底版和一个橡胶辊或敷料器，强迫油墨或颜料通过网孔，印于塑料制品的表面上。丝网印刷需要的压力很小，非常适合于中空的塑料制品，丝网印刷之后，塑料瓶要在连续式烘箱中干燥，以提高加工速度。

丝网印刷可以用于曲面或圆柱面制品，也可用于椭圆形和圆锥形制品，对于曲面制品来说，先把丝网贴在制品上，再用涂印工具在一侧涂刷，使油墨透过网孔，当制品为圆柱形时，丝网在涂刷器与制品之间运动，并带动制品转动，从

而涂上油墨。丝网印刷可以精确地控制油墨的厚度，厚度范围可达 30～100 μm，是凸版印刷的 3～10 倍、凹版印刷的 2～8 倍。常用的油墨有真漆（树脂、色料和挥发性溶剂配成的溶液，干结的膜在化学组成上与原树脂相同）和磁漆（热固性树脂、色料和挥发性溶剂配成的溶液，干结后的膜在化学组成上是原用树脂经化学作用后的产物）两种。磁漆印制的花纹和图案在耐久、柔曲、光泽和抗腐蚀等方面比真漆好，但印后需要热处理，使热固性树脂发生化学作用成为不溶的物质。在热固性塑料上印花，表面应再涂一层清漆，确保其可靠。所用连结料的树脂有：环化橡胶、聚酰胺树脂、丙烯酸树脂、乙烯类树脂、环氧树脂、三聚氰胺甲醛树脂、酚醛树脂等。与凹版油墨相比，可选择发速度慢的溶剂，以防网眼堵塞，如醇类、酯类、酮类、醚类、中或高沸点的脂肪烃类。常用的辅助剂是消泡剂、增塑剂、催干剂等。

丝网印刷机有平面和曲面两种，前者又有平台式、平网辊筒式、圆网辊筒式和圆网平台式四种。其附属设备主要有刮墨刀和回墨装置。

4）胶印　胶印是一个带有凸形图案印刷版的鼓形转辊与油墨辊接触，然后，由凸形图案吸附下来的油墨再传递到印刷滚筒的表面上（一般为橡胶的）。当制品在印刷辊上滚动时，便将油墨吸过来印成图案。在印刷辊周围，放置几块油墨板，每块板上涂的颜色各不相同，这样即可大量而又经济地印刷多色图案。

5）转印　先由版面将花纹或图案印在胶版或胶辊上，再由胶版或胶辊将花纹或图案转印到塑料制品表面上的方法称为转印。转印能在一次操作中施用几种色彩，且不妨害花纹或图案的清晰和光滑，而且转印的花纹和图案不会因为塑料制品的大小略有不同而受到影响，但其生产率低，不能取得不透明性较强的印痕。

6）热压法　热压法是利用彩箔和刻有花纹或字体的热模，在控制温度和压力下，对塑料制品表面制造彩色浮凸花纹或字体的方法。此方法适用于所有热塑性塑料制品，少数热固性塑料制品和层压塑料也可使用，但不能用于三聚氰胺甲醛塑料制品，对脲甲醛塑料制品也很少用。

对于长期使用或被压印的塑料较硬时，彩印所用的模具宜用黄铜或钢材制模；短期使用的可用锌、铅等制模。当制品上具有凸起物时，应用硅橡胶制模。硅橡胶模是由硅橡胶与金属板相互粘接而成的，并通过金属板与压机连接在一起。使用这种模具时，金属部分的温度应高于规定的热压温度 80℃。

彩箔是由底材、脱除剂和色料（或金属粉）层组成的。底材一般是醋酸纤维素和聚酯薄膜。脱除剂敷涂于底材和色料层之间，其作用在于使色料在适当的温度下与底材脱离而移植到塑料制品上。色料层（或金属粉）是树脂和色料（或金属粉）的混合物。

热压的温度、时间和压力需严格控制。温度过低，彩箔上的色料层不能完全贴附在制品上；过高时，热印的图案又会因为色料层的溢流变得很不清晰。硬性的塑料品种需要较长的热压时间，热压精致图案的时间应比粗放的图案短。施加压力大小的原则和要求热压时间的长短相同。软性塑料和精致图案的热压只需短暂的轻压即可。

（3）染色

塑料制品成形以后的染色也是一种着色方法，该方法在同类加工或者加工件不符合色彩技术要求时特别有用。塑料染色法基本上是与纺织品的染色方法一致的，最重要的两种塑料染色方法是槽浴染法和轧染法。槽浴染法可用于纽扣、按钮螺钉、电话连接器等小型制品的染色。塑料件置于染槽内 0.5 h 或几个小时。染槽应加热并不断搅动，有些塑料需在 100℃以上的温度下才能完好地染上颜色，在这种情况下，染色时需要施加一定的压力。轧染即固色法，比较适合于箔材和薄膜的表面着色。制品浸入染料的浓溶液或染料分散体中。过剩的染料要挤出来，被染基材要在烘箱中加热，以使染料扩散进塑料内部，在这两种染色方法中，已染色的物品均应用适度的清洗剂（如松油醇、乙醇或清水等）加以洗涤。必要的话，可用一些化学药剂将染料固定在塑料内，以提高它的耐洗性。染色设备比较简单，包括染槽、浸筐及其他辅助用品。

用于塑料染色的染料基本上分为三种：即酸性染料、碱性染料和分散染料。最常用的酸性染料是尼龙丝染色用的染料。在这类染料中，以配比 1:2 的金属络合物染料最为重要。丙烯酸系纤维染色用的染料是碱性染料。这类染料主要用于透明塑料的着色。分散染料广泛应用于聚酯、尼龙以及醋酸纤维素等合成纤维染色。分散染料对大部分普通塑料的亲和力很大，着色性较好，耐洗性优良，耐溶剂性不如酸性和碱性染料好。它们是以非水溶液或水分散体的形式被使用的。

3　塑件的连接装配

3.1　粘接

通过胶黏剂使塑料或其他材料彼此连接的作业称为粘接。胶黏剂一般有聚氨酯类、丙烯酸类、环氧树脂类、酚醛树脂类、其他树脂胶黏剂、橡胶类胶黏剂、热熔胶等几种。

在使用粘接剂粘接时，应注意被粘接表面应力求平整、清洁，但不要抛光，切忌有油污、灰砂、杂质、分型剂等。

接头的形式有搭接、对接、斜接等。表 2.21-17 列举了一些接头的结构及特点。

表 2.21-17　一些接头结构及特点

接头类型	接头名称	示图	评价
型材对接接头	单对接		粘接面积小，适用于断面拉伸或压缩的场合，不可侧面受力，强度最小、一般不采用
	双对接		可用于断面拉伸或压缩的场合，也可侧面受力，但强度较差
	斜对接		与双对接相似，但斜面的加工精度不易保证
	雀口斜对接		与双对接相同
	双斜对接		与雀口斜对接相似，但侧面受力能力较强

续表 2.21-17

接头类型	接头名称	示图	评价
型材对接接头	平面单搭接对接		适用于断面拉伸的场合，采用较多
	下陷式搭接对接		强度比前者高
	单面盖板搭接对接		强度比前几种高，但不如双面盖板搭接对接
	双面盖板搭接对接		强度最高，可用于各个方向受力的场合
棒材对接接头	斜对接		强度差，可用于断面拉伸或压缩的场合，不宜侧面受力
	加套管对接		强度高，可用于各个方向受力的场合
管材对接接头	单对接		强度最差，一般不用
	加衬管对接		强度高，可用于各个方向受力的场合，但料流受阻
	加套管对接		强度高，可用于各个方向受力的场合，且管内表面平滑
	承插对接		强度高，可用于各个方向受力的场合
板材角形接头	直接角接		接头加工方便，强度较差
	角斜接		强度比前者稍好，但只适用于厚板
	弯板角接		强度高
	补强角接		强度最高
板材T形接头	直接连接		强度最差，一般不用
	弯板连接		强度高

续表 2.21-17

接头类型	接头名称	示图	评价
板材T形接头	补强连接		强度比前者高
	支撑连接		强度最高
	插入式连接		强度高
	填层连接	1 2	专用于蜂窝结构的制作 1—胶黏剂层；2—粘接件

1）溶剂或溶液粘接　溶剂粘接是凭借溶剂对被粘接塑料的溶解和粘接后溶剂的挥发而实现粘接的。能溶解塑料的溶剂即可作为该种塑料的胶黏剂。能用溶剂作胶黏剂的塑料及其溶剂见表 2.21-18。

表 2.21-18　常用塑料的溶剂胶黏剂

塑料种类	溶剂胶黏剂	溶液胶黏剂举例
聚苯乙烯	苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷	聚苯乙烯或丙烯酸酯类树脂的二氯甲烷溶液
ABS	酮类、酯类、氯化烃类	10 份 ABS、甲苯和二氯甲烷各 50 份配成溶液
有机玻璃	二氯甲烷、三氯甲烷、冰醋酸	10 份有机玻璃与 100 份三氯甲烷
聚氯乙烯	环己酮、四氢呋喃、甲乙酮、二氯甲烷	10%过氯乙烯的二氯甲烷溶液、10%聚氯乙烯的环己酮溶液
尼龙	苯酚水溶液（含水12%）、甲酸	尼龙 5～7 份加入 100 份苯酚和 7～10 份水中
聚碳酸酯	二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷	40%聚碳酸酯的三氯甲烷溶液
纤维素塑料	丙酮、乙酸乙酯、二氯乙烷、乙酸戊酯	20 份纤维素塑料在 40 份丙酮和 20 份乙酸乙酯中的溶液

2）活性粘接　活性胶黏剂与被粘物相同或相容的单体以及催化剂和促进剂组成的混合物，或者它们的部分聚合物以及催化剂和促进剂组成的混合物。这类胶黏剂可以粘接热塑性塑料和热固性塑料。例如：适用于聚苯乙烯的胶黏剂有环氧树脂、酚甲醛-聚乙烯缩丁醛树脂、聚酯树脂、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶等；适用于酚醛塑料的胶黏剂除了适用于聚苯乙烯等 5 种外，还有氯丁橡胶等。另外，还有可以粘接金属、木材、陶瓷材料的胶黏剂。常用塑料以及塑料与非塑料用的活性胶黏剂分别如表 2.21-19 和表 2.21-20 所示。

表 2.21-19　常用塑料的活性胶黏剂（不包括单体）

塑料品种	胶黏剂种类①
聚乙烯	2，3，9
聚丙烯	2，3，9
聚氯乙烯	4，7，8
聚苯乙烯	2，3，4，7，8
纤维素塑料	4，7，8
聚甲基丙烯酸甲酯	3，4，8
聚对苯二甲酸乙二酯	4，8
聚甲醛	2，7
聚碳酸酯	建议不用
聚酰胺	1，2，4，6
聚氨酯	2，4，7，8
聚四氟乙烯	1，2
酚醛塑料	2，3，4，6，7，8
聚酯或玻璃纤维增强塑料	2，3，4，7
三聚氰胺甲醛塑料	2，3，4，6，7
脲甲醛塑料	2，3，6，7
环氧塑料	2，3，4，6，7

① 本项中所列数字代表的品种：1—间苯二酚-甲醛或酚-间苯二酚甲醛树脂；2—环氧树脂；3—酚甲醛-聚乙烯缩丁醛树脂；4—聚酯树脂；5—天然橡胶；6—氯丁橡胶；7—丁腈橡胶；8—聚氨酯橡胶；9—天然或合成橡胶（水基）。

表 2.21-20　塑料与非塑料的胶黏剂

塑料种类	金属	陶瓷	橡胶	织物	木材	皮革
聚乙烯	5	5，9	2，9	5，9	5，9	5，9
聚丙烯	5	5，9	2，9	5，9	5，9	5，9
聚苯乙烯	3	9	8	6，8	3，4	3，8
聚氯乙烯	4，6，7	7，8	7，8	7，8	4，7	7，8
聚四氟乙烯	1，2	2	2	1	2	1
聚甲基丙烯酸甲酯	6，7	6，7	5～8	7	6，7	6，7
纤维素塑料	6，7	7	5～8	7	6，7	6，7
聚碳酸酯	2	2，4	4，8	2，4	2，4	2，4
聚酰胺	2，6	2，7	6	6，7	6，7	6，7
聚甲醛	2，7	2	7	2，7	2	2，7

续表 2.21-20

塑料种类	金属	陶瓷	橡胶	织物	木材	皮革
聚氨酯	7，8	7	4，8	4，8	4	7，8
聚对苯二甲酸乙二酯	4	4	4	4，8	4	4，8
环氧塑料	2，3	2，3	7	7	2，3	7
三聚氰胺甲醛塑料	7	6	6，7	7	6	6，7
酚醛塑料	6	6	6，7	7	6	6，7
聚酯塑料	8	6	5～8	7	6	8
脲甲醛塑料	6，7	7	5～8	7	6	6，7

注：表中数字代表的意义同表 2.21-21。

3.2　焊接

利用加热熔化使塑料部件进行结合的作业称为焊接。普通的焊接方法有热气焊接、摩擦焊接和加热工具焊接，这些方法只适用于热塑性塑料。另外还有超声波焊接、感应焊接、高频焊接等方法，适用于大多数热塑性塑料。

1）热气焊接　利用焊枪喷出的热气流使塑料焊条熔结在待焊塑料的接口处，进而使塑料接合的方法称为热气焊接。这种焊接主要用于聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛和聚酰胺等塑料。

焊接前，需在待焊制品的接口处制出斜面，其形式如图 2.21-5 中所示。接口表面应干净、平整、无任何油腻和分型剂。焊条的化学组成通常都与待焊材料相同，外形一般为圆杆状，直径为 1.5～4.5 mm，近来倾向于用三角形杆状的焊条（其宽度有达 9.5 mm）。

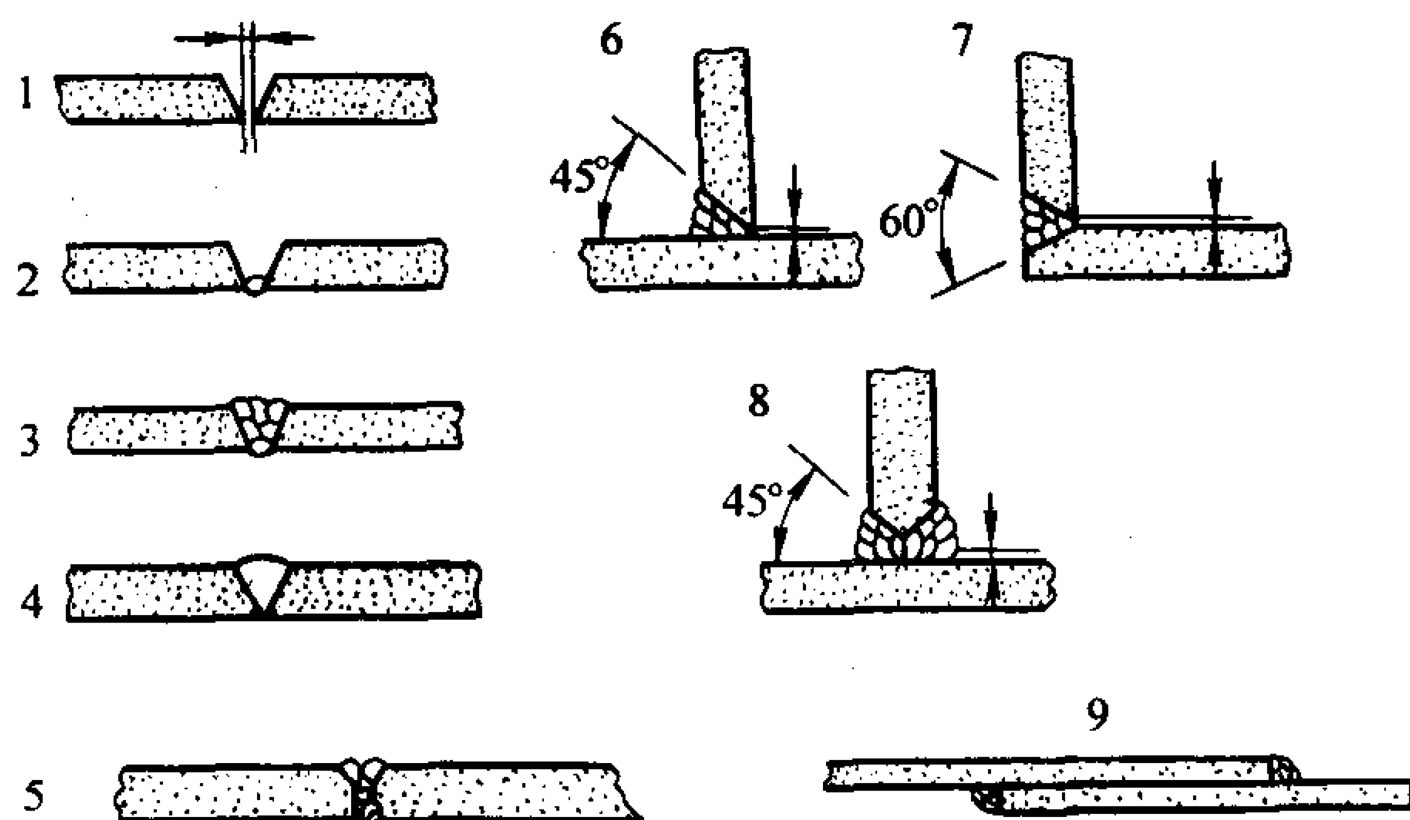


图 2.21-5　接口的结构
1—部件之间所留的空隙；2—第一根焊条焊的位置；3—V 形结构焊毕后的情况；4—用角焊条的焊接；5—复 V 形焊接；6，7—角焊；8—双边角隅焊；9—搭焊

焊枪主要由加热元件（电热或煤气加热，但前者较普遍）、导引气流的管道和喷嘴组成。喷出的气流温度在 200～480℃范围内，风量和风压分别为 0.015～0.085 m^3/min 和 0.03～0.1 MPa（0.3～1.0 kgf/cm^2）。对聚氯乙烯可用压缩空气，对聚丙烯、聚乙烯和聚酰胺等容易氧化的塑料应改用 N_2、CO_2 等惰性气体。焊接时，某些塑料因受热分解而释放出一些有毒气体，需采用适当的防护措施。

热气焊的强度取决于被焊部件和焊条的塑料种类、接口的形式、待焊面的质量和焊接技术。造成焊接强度不足的主要原因是焊接温度过高或过低、焊条受到延伸、接口处存在气泡以及没有焊透等。焊接时，焊条以轻微的压力与工件成 45°由左方到焊缝中，焊枪从右方 45°的方向吹在焊条和工件上，焊枪一边不断地划半面弧一边吹焊缝前进，见图 2.21-6。

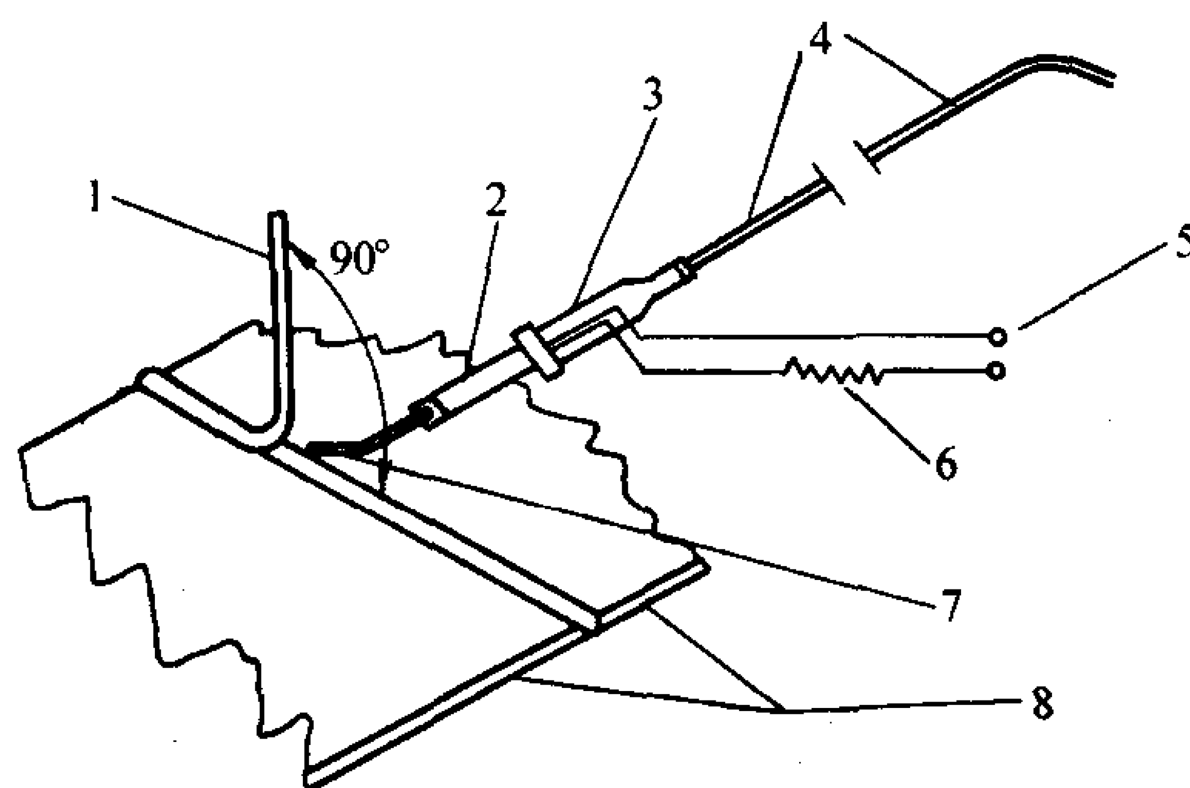


图 2.21-6　热气焊接示意图
1—焊条；2—加热元件；3—焊枪；4—压缩空气导入管；5—电源插头；6—温度调整装置；7—对准板材与焊条的热气喷头；8—待焊的塑料板材

2）摩擦焊接　使塑料件两贴合面彼此摩擦产生足够的热量而使摩擦表层熔化，在加压下冷却使塑料表面接合的方法称为摩擦焊接。此法最适用于圆柱形制件，如果制品是非圆柱形但其接合的部分是圆柱形或其他简单几何形，也可以使用。

摩擦焊接的操作方法是使一个零件相对于另一个固定零件旋转，两接触表面在一定的压力和速度下不断摩擦发热，直至将接触层塑料熔化。当有足够的熔融层时，立即停止摩擦，加压挤出气泡，使熔融料均匀分布，保压固化，对于熔点明显的塑料需用制动装置使转动轮迅速停止，以免将已固化的料撕裂开。

提高摩擦焊接效率的方法是增加旋转速度或增大压力。摩擦焊接对很多热塑性塑料都是适用的，主要用于焊接工具把手、仪表按钮、上下瓶身等。

此外还发展了一种靠振动摩擦进行焊接的方法称为振动焊。焊件置于固定装置上，在一定压力下在接触面上进行振动摩擦，使界面熔化，停止振动，在保压下待焊面固化。一般振动焊机频率为 100～250 Hz，振幅＜5 mm，振动压力 1～4 MPa，焊接时间 1～10 s。此法具有焊接周期短，易控制，被焊塑料不易降解，适于低熔体黏度塑料，可焊接焊面较大、形状复杂的制件等优点，但其焊面需平整，不适于低模量的塑料。

3）加热工具焊接　加热工具焊接是利用电热的工具如热板、热带或烙铁等，使被焊接的两个塑料表面接合处熔融，并立即将两个表面压紧，直到熔化部分冷却、硬化，从而使塑料部件彼此连接。该法主要适用于有机玻璃、软质氯乙烯、聚酰胺、高密度聚乙烯和聚四氟乙烯等塑料，也可用于聚碳酸酯、硬质聚氯乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯的焊接。焊接制品可以是薄膜、板材，也可以是棒材、管材、异型材、成形件等。

加热工具一般由铜、铝或钢制成，有时表面镀镍或涂覆聚四氟乙烯。焊接有机玻璃的温度范围约 320～350℃；高密度聚乙烯为 200～205℃；低密度聚乙烯为 150～200℃；软质聚氯乙烯为 160～180℃；焊接处接触压力约为 0.02～0.08 MPa，压合时必须将其间气泡排尽。加热时间一般在 4～10 s。自加热工具移出至被焊部件接合的时间最好不超过 1 s，时间越长，焊接强度越低。

加热工具焊需要适当的设备和夹具，在加热时通常会放出烟和单体浓雾，需要有通风设备，故耗费较大，应用较少。

4）超声波焊接　超声波焊接也是热焊接，是利用超声波作用在待焊的塑料表面，塑料质点会被超声波激发而做快速振荡，产生热量，使塑料熔化进行粘接，它适用于几乎所有的热塑性塑料，但远程焊接只适用于硬性和半硬性的热塑

性塑料。超声波的频率约在 20~40 kHz。

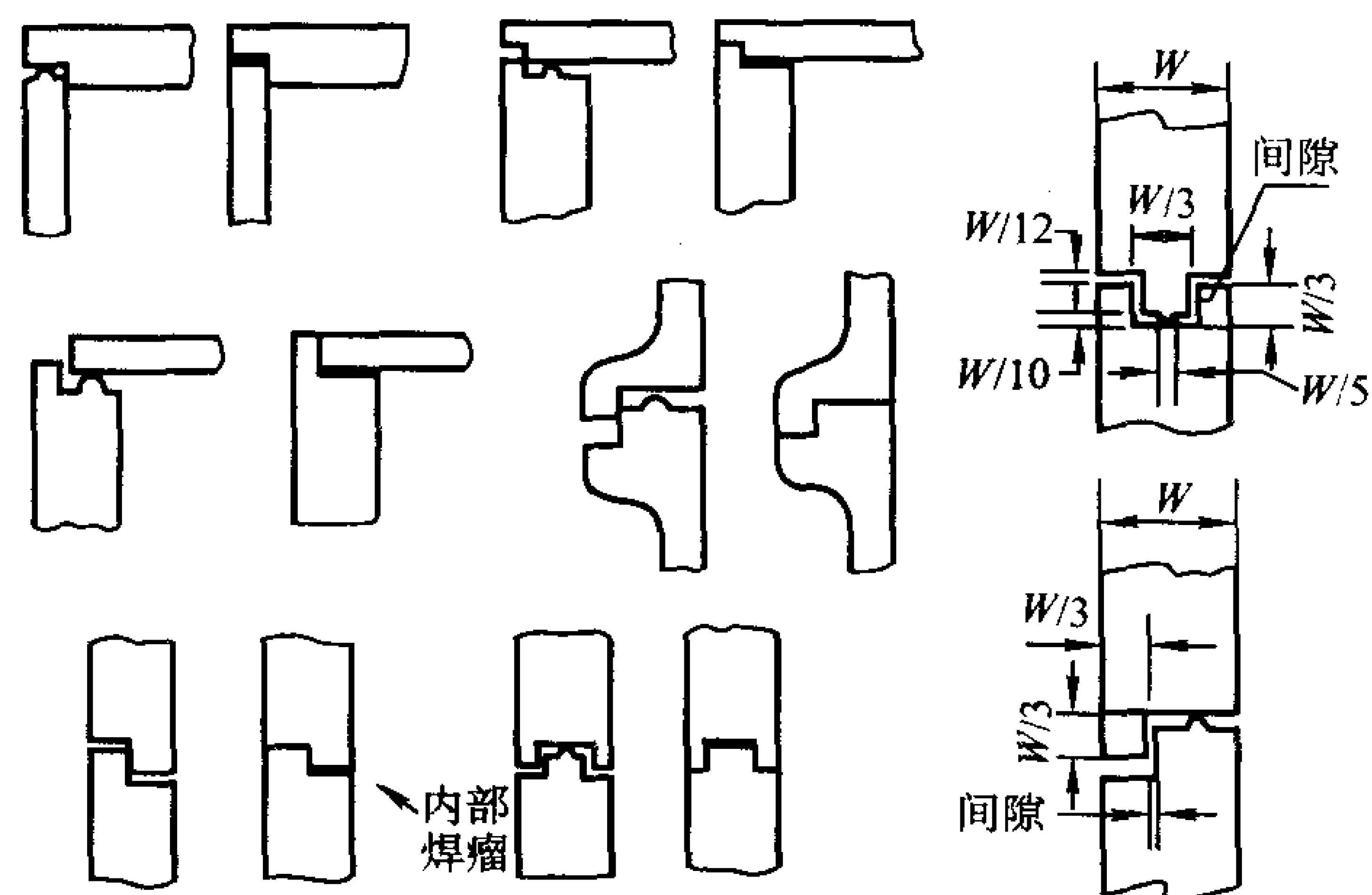


图 2.21-7 超声波焊接接口

超声焊接设备由高频电流发生器、换能器、焊具和底座四个基本构件组成。高频电流通过换能器转变成超声波，超声波通过焊具传递给待焊的塑料件，将待焊塑料件夹在底座与焊具之间，并给予一定压力，在较短时间内，相接处的塑料熔化，并相互粘接。

超声波焊接需用一个能量控制器。当材料很快达到熔点后，控制接触点的能量尽可能小。图 2.21-7 所示为超声波焊接接口尺寸，图中一个夹角部分为能量导向器。在超声波焊接中应避免尖角设计，以防在尖角处产生应力集中。

5）感应焊接　感应焊接是一种粘接塑料件的快速方法，仅需 3~10 s 的时间，甚至可少至 1 s。该方法适用于绝大多数的热塑性塑料制品。

一种金属嵌件被放在塑料件中间并通上电流使之具有一个电磁场，外面用高频振荡器包围，使嵌件感应产生热量，致使热熔体融合塑件进行焊接。在焊接中，不用金属嵌件而用金属网或热压印法贴上的金属箔，或者涂上一层金属粉和树脂的混合物也同样可以达到目的。

金属嵌件必须采用闭合电路。为便于电流流动，其厚度一般在 0.5~1 mm 之间效果最好。在焊接过程中，使用 0.6~0.7 MPa 的压力，直至焊件冷却。

6）高频焊接　高频电流可以对某些塑料进行加热，使之熔化并取得结合效果，但此法仅限于塑料薄膜和薄板等的焊接。通用高频电焊设备的功率约为 1/4~6 kW，特殊用途可达 50 kW，焊接的电压为 4 000~10 000 V，电频约 2~100 MHz。

高频电焊只能用于分子有极性的塑料，如聚氯乙烯、聚酰胺、聚偏二氯乙烯和醋酸纤维素等，但在两个电极上各贴一层分子极性较高且在 120℃下无很大变形的材料（玻璃纸或醋酸纤维素等），也可用于聚乙烯，所贴材料的厚度约 0.05~0.15 mm。

3.3 机械连接

机械连接是借助机械力的作用，使塑料部件之间或塑料件与其他材料（多为金属）的部件之间连接起来的一种方法。机械连接包括螺钉连接、螺栓连接、嵌件连接、压配合、弹簧夹、柱钉配合、铆钉配合、钩扣连接及铰链连接等。

（1）螺钉连接

通过被连接部件上的原有孔眼，用金属或塑料螺钉使其彼此连接的方法称为螺钉连接。螺钉连接有两种方法，一是模制螺钉连接，另一是自攻螺钉连接。

1）模制螺钉连接　这种连接方式与金属件之间螺纹连接方式相同，塑料件上的螺纹无论是内螺纹还是外螺纹，既可以通过模塑的方法成形，也可以用机械加工的方法成形。一般切削螺纹较费工，成本高，质量较差，故很少采用。

2）自攻螺钉连接　自攻螺钉有两类：切削自攻螺钉和挤压自攻螺钉。

切削自攻螺钉具有造价低和应力低的优点，故大多数推荐于负载和振动都很小的 ABS 等壳体件的连接，自攻螺钉的切削刀口是靠在螺钉上加工成轴向沟槽来实现的，为便于排屑，使用于热固性塑料和存屑螺钉孔的深度将较连接时应有的连接深度略深 1 mm，螺钉的入口处应有适当的倒角以防止连接时发生碎壁，切削自攻螺钉及其工作图见图 2.21-8。

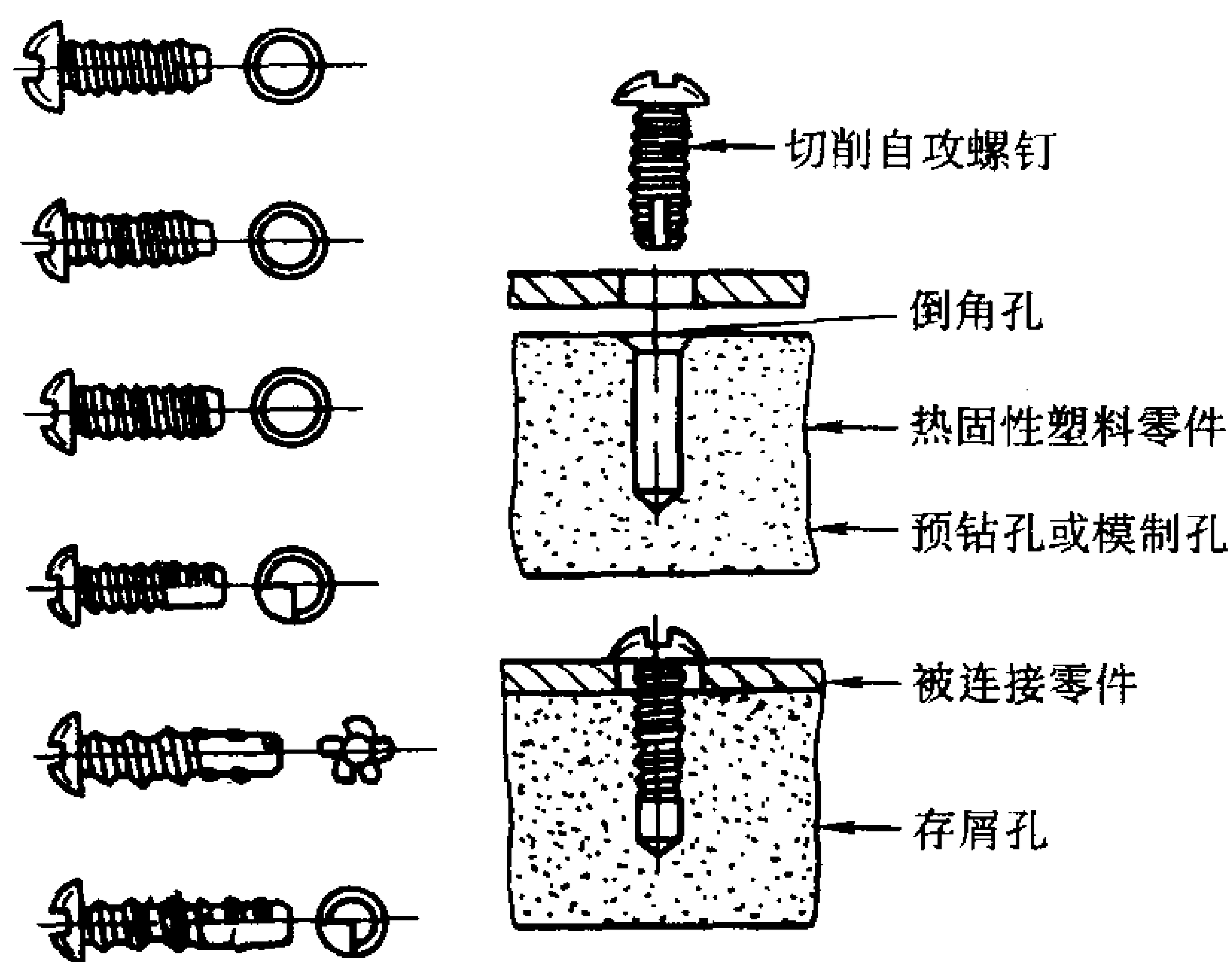


图 2.21-8 切削自攻螺钉

挤压自攻螺钉对需改变装配及拆卸和复原的零件改装损失较小，然而螺钉的挤压能导致连接处高应力区的发展。因此，在使用该种螺钉时要注意。自攻螺钉的孔径应与螺钉的节圆直径相等，螺纹连接的极限深度将等于螺纹外径的 2 倍，适量增加连接深度能有效增加抽拔强度，但增加量极小，且将导致螺纹直径的增加。挤压自攻螺钉及其工作图见图 2.21-9。

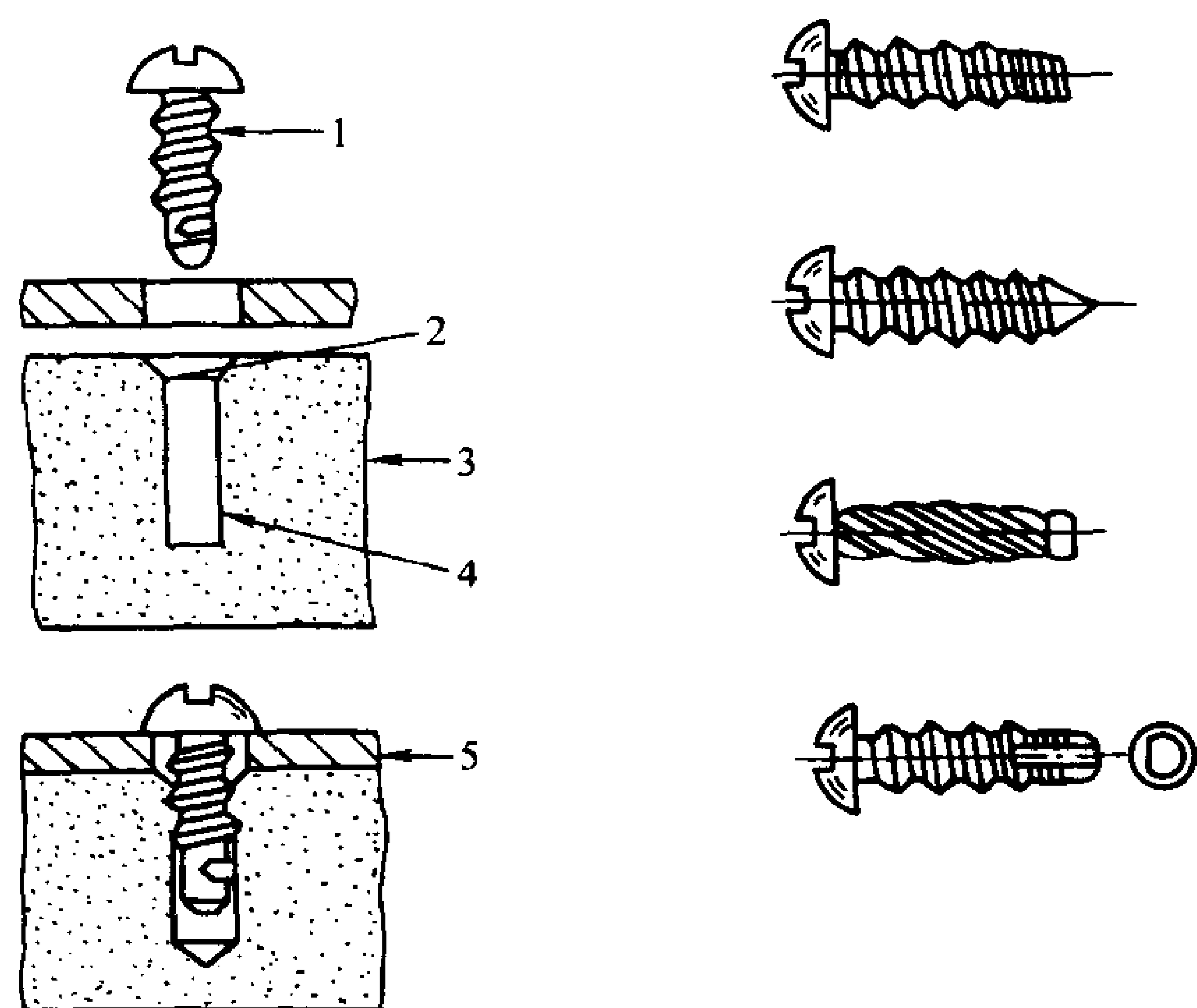


图 2.21-9 挤压自攻螺钉
1—挤压自攻螺钉；2—倒角孔；3—热塑性塑料零件；4—预钻孔或模塑孔；5—被连接零件

对不同塑料所采用的孔径 D 和嵌入件主要尺寸（本体尺寸 d_1、螺纹断面高 h）之间的关系推荐如下。

① 热塑性塑料

软的　　$D = d_1$

硬的　　$D = d_1 +(0.4 \sim 0.6)\ h$

② 热固性塑料

软的 $D = d_1 + (0.6 \sim 0.8) h$

硬的 $D = d_1 + (1.0 \sim 1.2) h$

层压塑料 $D = d_1 + (0.6 \sim 0.8) h$

(2) 螺栓连接

塑料件的螺栓连接与金属件类似，即用普通螺栓、螺母将两零件夹持紧固，不同之处在于塑料的弯曲模量比金属小，容易产生应力松弛，需采取措施分散应力，根据连接结构的不同，可用各种形状的橡胶或其他材料的弹性垫以及大面积的垫圈等。这种连接适用于板形零件、容器和一些需要密封的场合，其强度和可靠性极高。

(3) 嵌件连接

嵌件连接指在塑件中嵌入金属螺纹制件，然后用普通螺钉将被连接零件与塑件紧固在一起的方法。所用的金属嵌件可使用模塑、压力配合、膨胀嵌入或超声波嵌入基础塑料材料中，大多数嵌件是采用机械切削加工，其外表面有沟槽或滚花的金属标准嵌件。

1) 模塑嵌件　将嵌件在成形前放入模具中，使之在塑件成形时合为一体。由于嵌件材料和塑料件的性能不同，热膨胀系数不同，成形时会使塑件产生内应力，在装配时导致应力开裂，因此应先将嵌件预热到 90～120℃，再将嵌件放入模具中。此方法模具结构复杂，生产效率低，成本高，一般不轻易采用。

2) 压配合嵌件　将嵌件用适当的压力压配在塑料零件的钻孔或预制孔中。在长时间的使用中其结合强度在嵌件和塑料表面之间会产生蠕变和应力松弛。压入配合嵌件的结合强度依赖于压配合本身、热膨胀性和环境温度，升高使用环境的温度会导致结合强度的下降。若压配时塑料的弯曲应力超过增加的公差量，则会导致零件结合处的破坏。

3) 膨胀嵌件　膨胀嵌件是将嵌件装配到零件预钻孔或预成形孔中，利用螺纹嵌件受热膨胀超出预留孔的直径使嵌件的滚花表面埋入塑件中，预留孔的直径将小于或等于嵌件外径，其允许的塑料变形量不超过 0.5%。

4) 超声波嵌件　为提高生产效率和降低成本，目前多采用超声波焊接嵌件的新技术。先在塑料件上预塑成形嵌件孔，成形后的零件立即用装在注塑机旁的专用超声波焊接机将嵌件焊入孔中。由于采用了专门制造的定位夹具进行焊嵌件的操作，能保证其精度。

嵌件的直径与制品上预塑孔直径的关系如图 2.21-10。由于利用超声波焊嵌件是分子热运动产生的热量熔化预塑孔表面的塑料使嵌件镶入，故热量仅产生于嵌件表面，塑件不会因过热而损坏变形。

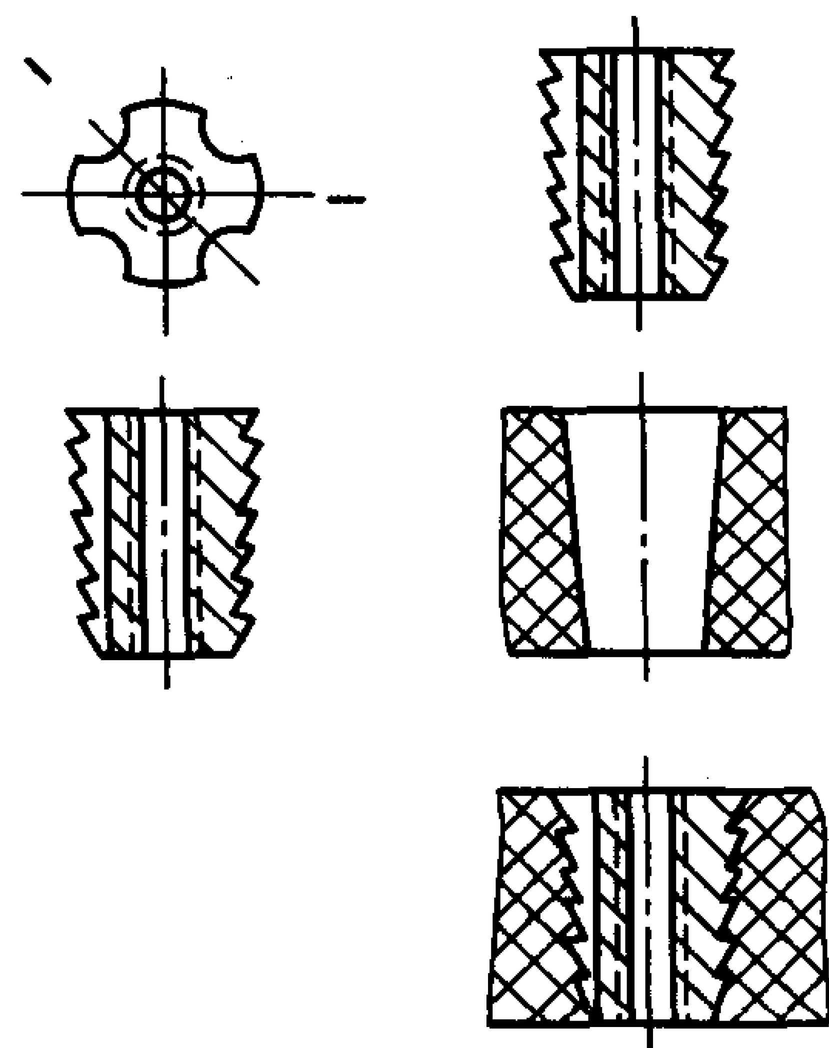


图 2.21-10　超声波嵌件

(4) 压配合连接

压配合也称过盈配合，是所有塑料件连接方法中最简单的一种。压配合连接可用于同种或异种塑料、塑料和金属结构之间的装配，轴承部件的制造，齿轮轴、凸轮、连杆、手轮及其他零件的装配，容器的加盖，金属加固塑料的连接等方面。脆性材料（例如聚苯乙烯、含粉状填料的热固性塑料）一般不宜用压配合，有时仅用作套件，以消除应力，原则上仅推荐具有高弹性模量的结晶性热塑性塑料采用此方法。

压配合时，选择压配件间的过盈量较为重要。一般对于硬质塑料，过盈量取连接件配合直径的 1.5%～2.0%；对于软质弹性塑料，过盈量取配合直径的 3%～4% 比较合理，这样的连接件可以达到很高的连接强度。

(5) 塑料螺纹连接

塑料螺纹连接指在塑料件中采用塑料内螺纹和塑料外螺纹的连接方法，其连接的紧固件可以是塑料内螺纹与金属螺钉、塑料内螺纹与塑料螺钉或塑料螺钉加金属螺母。塑料螺纹一般采用普通粗牙螺纹，可由模塑或机械切削制得。

模塑螺纹的成形方法有：用成形杆成形内螺纹，成形环成形外螺纹；用瓣合模成形外螺纹；对韧性塑料采用强制脱模成形内、外螺纹等。模塑螺纹的精度一般不高，其直径不能小于 2 mm，长度不宜大于直径的 1.5 倍。

切削外螺纹常用车削或板牙的方法，也可用成形铣刀在铣床上加工；切削内螺纹时先钻孔，再用丝锥攻螺纹获得。塑料螺纹连接的强度不高，生产效率低，只适合于单件或小批量生产且螺纹直径较大的场合。

(6) 柱钉配合连接

这种连接是采用不同方式使接合的塑料柱钉的端部形成钉头，使两个零件紧密连接。柱钉配合又分为冷柱钉、热柱钉及超声波柱钉配合连接。

1) 冷柱钉配合　是塑料件与相同材料件或不同材料件相结合的一种装配方法。这种装配方法具有低价、牢固的特点。其原理是利用一个压力加在塑料柱钉顶端，当载荷超过了柱的抗弯强度，柱将冷缩成形一个铆钉头，压力必须合适，并逐渐施加，一般冷柱钉长径比为 2:1。

冷装配是在室温（23℃）下进行的，若升高装配时的温度，在使用中会恢复原有的弹性记忆，因此若一个铆钉是在高温下成形，在使用中其温度不超过成形温度。

2) 热柱钉配合　其原理与冷柱钉配合相同，不过是采用一个漏斗状的工具加热到 205～260℃，这种工具一般是中心凹进去的，在尖端能很好地成形一个钉头，用于热柱钉配合的柱钉长径比为 2:1。

3) 超声波柱钉配合　其操作原理与超声波镶嵌件或焊接相同，使用高频振荡的超声波，通过特殊设计的凹模在确定的局部位置集中熔化连接钉以形成钉头，并完成装配工作。使用这种熔化塑料也能连接塑料件和其他材料（如金属等）零件，见图 2.21-11。

超声波柱钉配合具有成形的钉头牢固、强度好、耐久性好、局部加热不易造成降解及变形等优点。

(7) 铆钉连接

铆合塑料制品的方法与铆合金属制品相同。铆接既可以用金属铆钉，也可以用热塑性塑料铆钉。

用于塑料件连接的铆钉类型有金属和塑料两种。前者又分双面铆接结构和单面铆接结构两种，后者主要有空心铆钉和在塑料零件上做成凸颈两种形式。当装配金属与塑料件时，铆钉头在塑料件一边，对于塑料件与塑料件的装配，铆钉头留在薄的或易敲碎的一边。铆接形式见图 2.21-12。

塑料件的铆接通常采用直径为 2.6～6 mm（有时达 12 mm）的半圆头杜拉铝铆钉，圆头直径应不小于 2.3d，圆

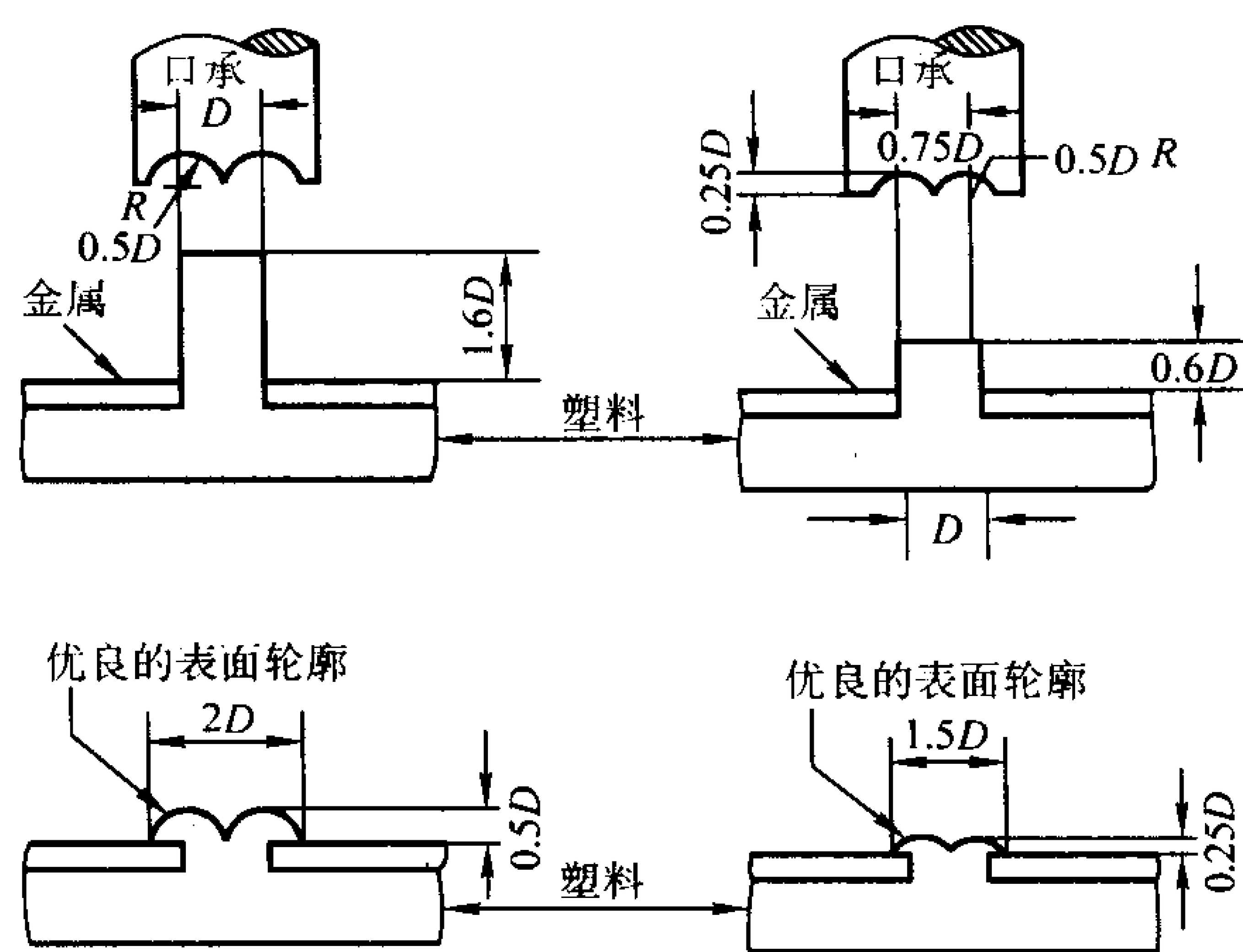


图 2.21-11 超声波柱钉尺寸

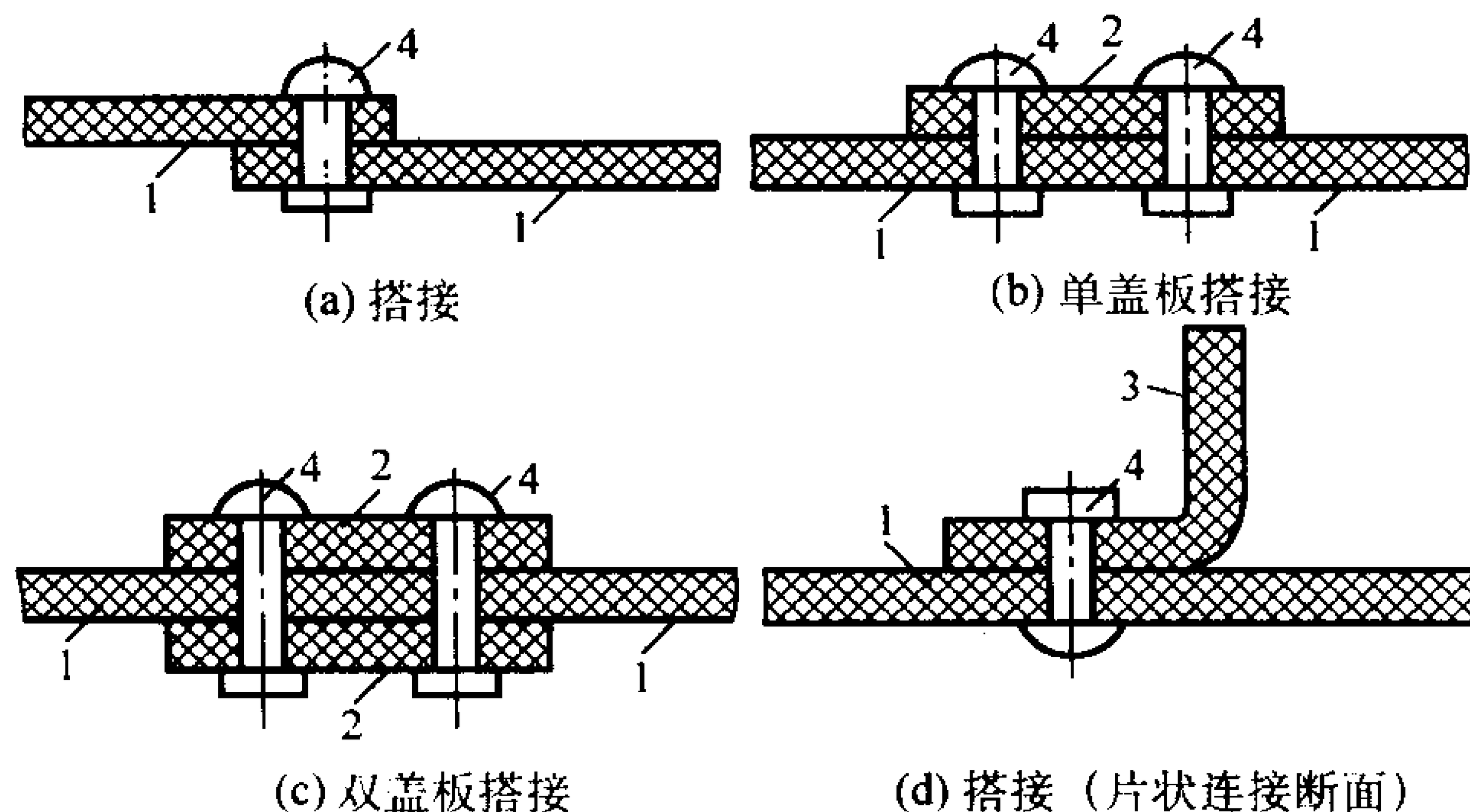


图 2.21-12 铆接形式

1—连接件；2—盖板；3—断面；4—铆钉

头高度应不小于 $0.33d$，铆钉的长度等于铆接件厚度和铆钉直径之和。铆钉孔相关尺寸参考表 2.21-21 和图 2.21-13。

表 2.21-21 层压板铆孔的端距、边距、行距和列距

层压板厚度	端距	边距	行距	列距
<3 mm	$3d$	$2d$	一般为 $5d$，最少为 $4d$	不小于 $4d$
3～5 mm	$2.5d$	$1.5d$		
>5 mm	$2d$	$1.25d$		

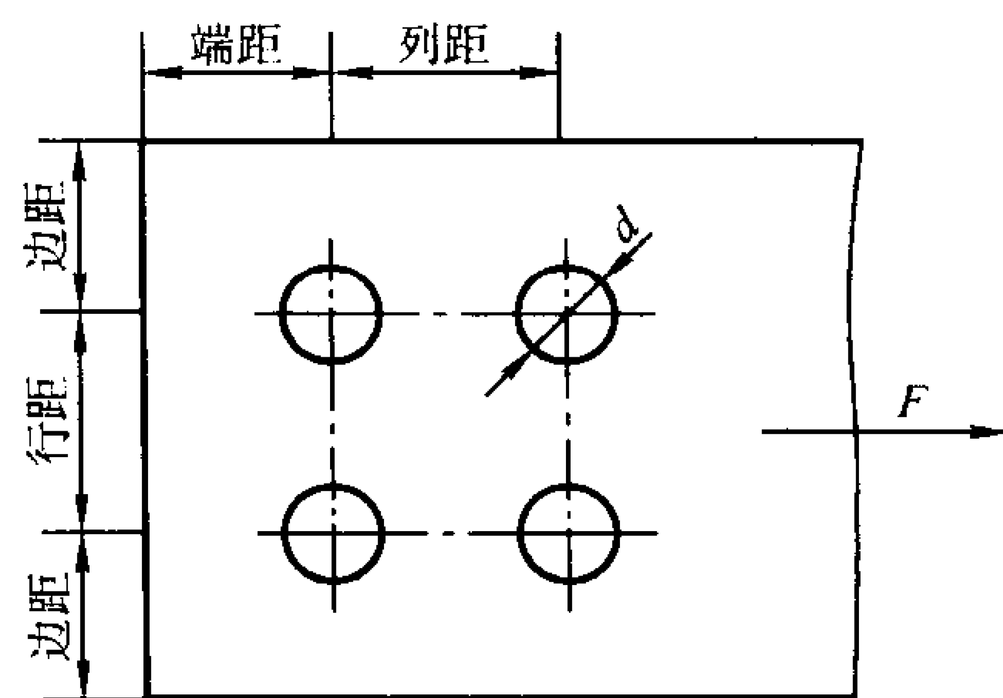


图 2.21-13 端距、边距、行距、列距

设计时，还应注意选择接缝方向，当铆接玻璃纤维增强塑料时，接缝方向不应与增强纤维的方向垂直，纤维与接缝的角度以 0.785 rad 最佳。

当零件壁厚较薄时，可以用标准的金属空心铆钉穿过两零件用专用的冲头将铆钉一端钉死。空心铆钉铆入塑件后可作为轴套，穿入轴后形成轴与套的连接，减少塑料的磨损。金属铆钉可根据需要设计以适应各种情况的连接。

金属铆钉铆接就双面铆接来说有冲击式、压制式和辊轧式三种铆接方式，塑料铆接可分为热铆（超声波铆接、施压铆接等）和冷铆。

（8）卡入连接

卡入连接又称卡装或钩扣连接，是一种简单和快速的装配方法，在仪器仪表、家用电器、电气设备上应用十分广泛。在连接的两零件中一个带有凸缘部分，另一个带有凹槽，装配时其配合处产生瞬时挠曲变形使凸缘卡入凹槽，将两零件锁定，并处于无应力状态。卡入连接示例见图 2.21-14。卡入连接按结构特征和受力状态可分为悬臂卡接、扭转卡接和环状卡接三类。其中悬臂卡接最简单，也最常用。

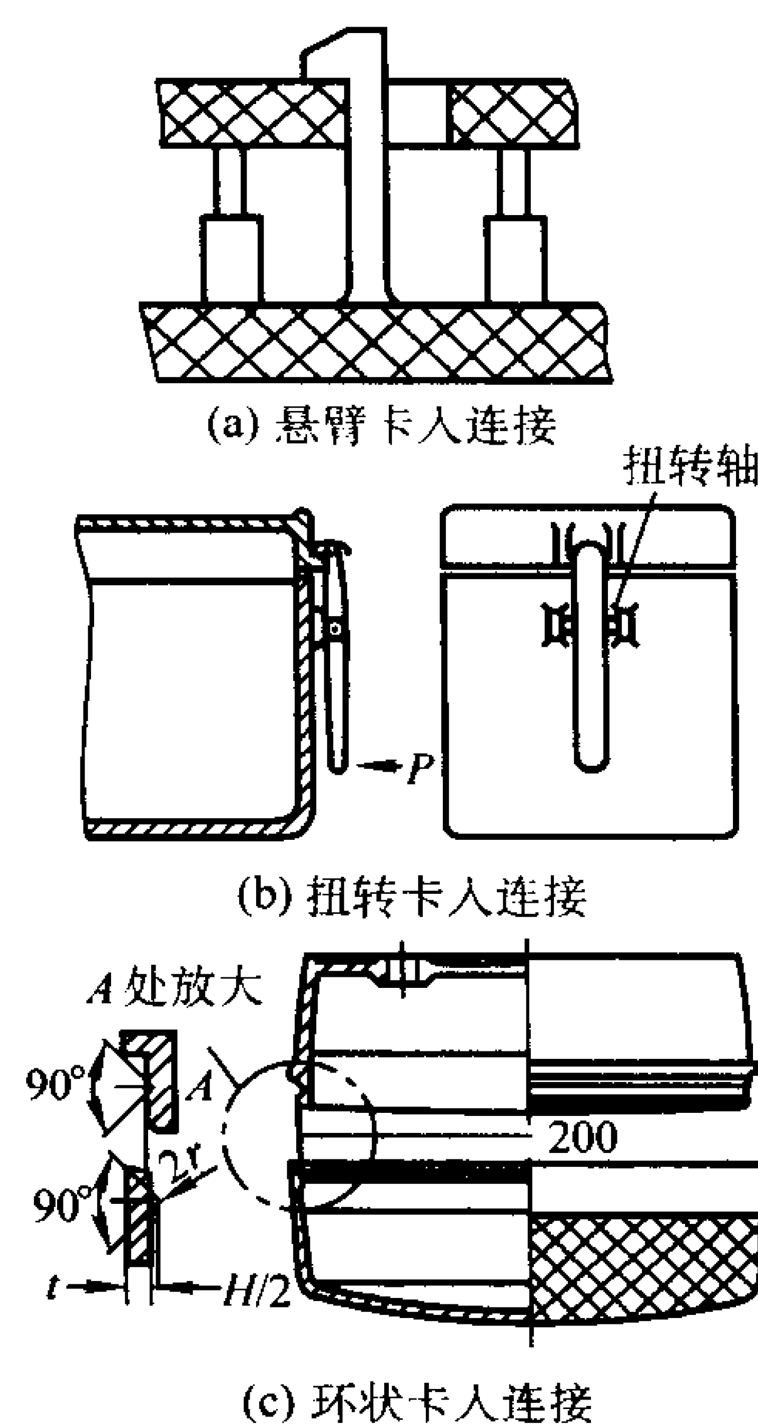


图 2.21-14 卡入连接示例

（9）铰链连接

目前采取了直接将铰链设计在盒底、盒盖上的方法或采用整体式成形方法。前者适用于各种塑料，尤以 ABS 塑料包装盒为多，而后者适用于聚丙烯制作的包装盒。铰链连接可分为球面铰链、轴卡铰链和整体铰链三种形式。

1）球面铰链 它是直接将铰链的合页分别设计在盒盖和盒底的铰链连接，适用于小型箱盒上，是制造仪表包装盒的标准式样。如图 2.21-15 所示，在盖上成形两个圆球，盒盖上的分型面将圆球分为两个部分，分别在动模和定模，在盒底上成形两个与圆球相配合的半圆形凹口。由于缺口圆直径小，脱模时可强行脱出。配合时，盒盖的两圆球扣入下半部箱体或盒底的凹口中而定位，盒盖能自如地开启。

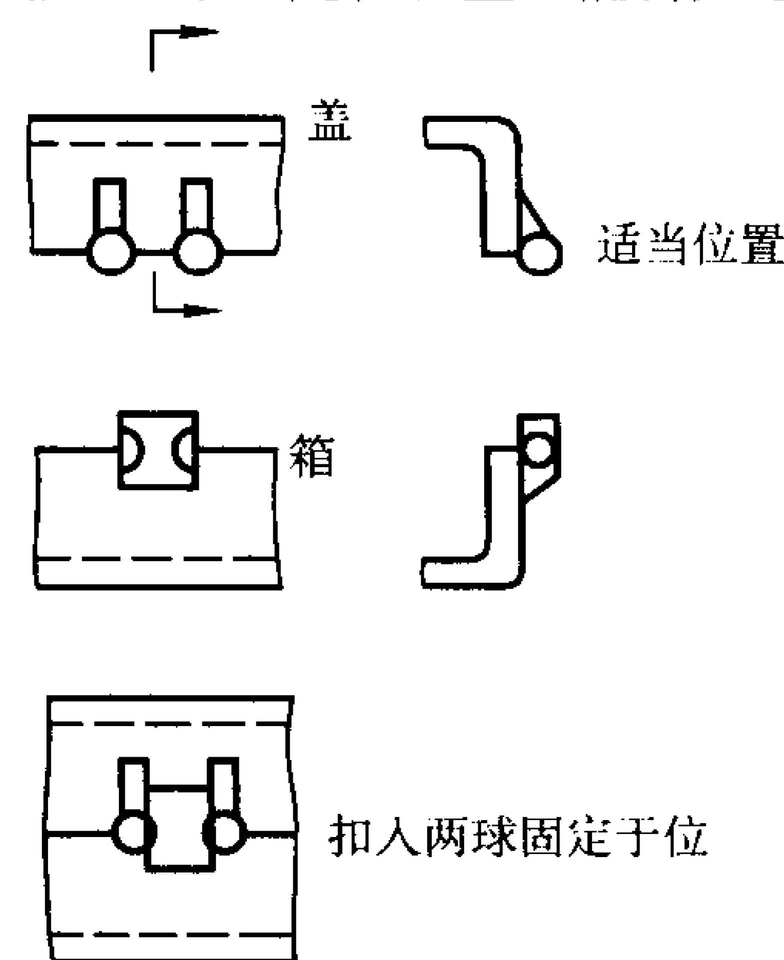


图 2.21-15 球面铰链

2）轴卡铰链　其铰链由轴和卡子组成，卡子成形在盖上，卡子由两根筋组成，其缺口小于轴的直径，如图 2.21-16 所示。轴成形于底上，成形轴的缺口宽于盖子上卡子的深度，装配时将卡子压向轴，利用塑料的弹性使卡子张开并卡住轴形成铰链。这种铰链适用于中小型深腔盒体。

3）整体铰链　整体铰链通常是用聚丙烯制作，能承受 7×10^7 次挠曲而不断裂。它是将盒盖与盒体成形为一体，如图 2.21-17 所示。

为使塑料中的分子链取向为横向排列于铰链上以增加强度和使用寿命，在成形时，模具浇铸系统开设必须使物料直接横向流过铰链，并且浇铸系统必须开设在制品较厚的部分，使注射料流横越过铰链而流到转轴部分。铰链的一般厚度为 0.3 ~ 0.6 mm，内侧圆弧半径为 2 mm。

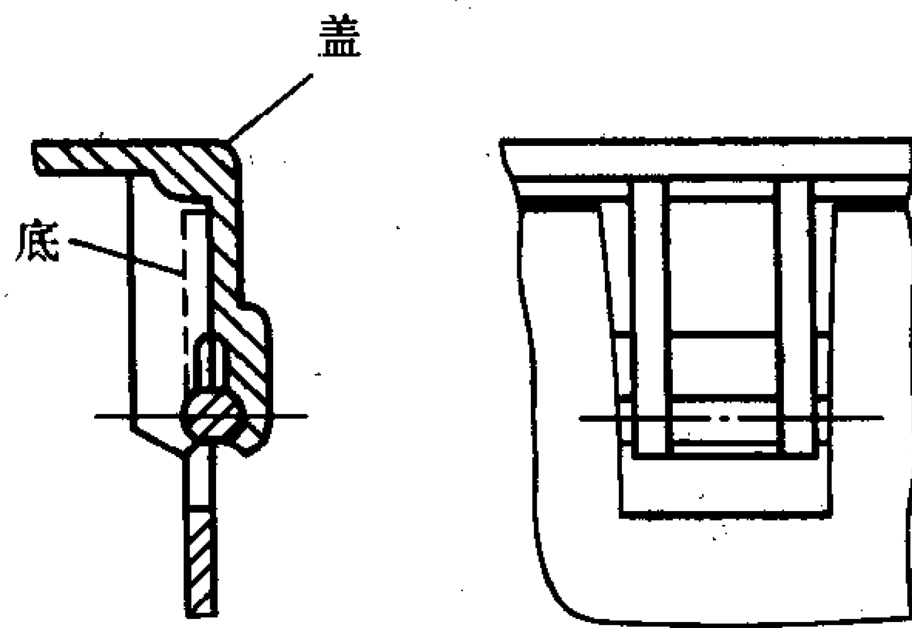


图 2.21-16　轴卡铰链

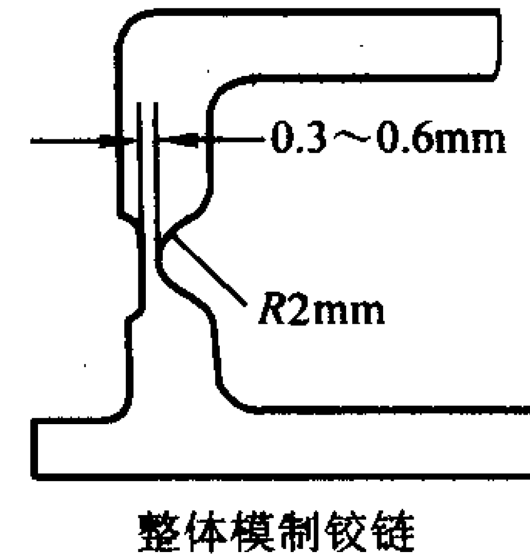


图 2.21-17　整体铰链

编写：李忠明（四川大学）
权　慧（四川大学）

第22章　其他成形方法

1　旋转模塑

旋转模塑是生产中空塑料制品的工艺方法之一，亦称滚塑成形、回转成形。最早采用旋转模塑工艺加工的塑料是乙烯基塑料溶胶，它以液态注入模具，然后加热固化成形。1963年美国USI化学工业公司首次推出用低密度聚乙烯粉末为原材料的旋转模塑工艺，随后尼龙11和聚苯乙烯等塑料粉末的旋转模塑相继进入工业应用。至今，聚乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯和纤维素塑料粉末都已成功地用于旋转模塑，各行业新型的旋转模塑设备陆续开发出来。相对于注射和吹塑成形工艺，旋转模塑突出的优点表现在设备和模具投资少，适用于大型及形状复杂的塑料制品的生产，产品几乎无内应力以及不易产生凹陷和变形等。

从1970年开始，纤维增强塑料复合材料的旋转模塑被研究。迄今，玻璃纤维增强聚乙烯、玻璃纤维增强聚酰胺及玻璃纤维增强聚酯等复合材料制品的旋转模塑都已用于生产。正像压缩模塑和注塑等传统的塑料加工工艺，旋转模塑发展成纤维增强塑料复合材料产品的制造工艺之一。

1.1　成形工艺

1.1.1　旋转模塑工艺过程

在各种塑料成形工艺中，旋转模塑是一种非常独特的方法，它的加热、成形和冷却过程全部在同一个没有压力作用的模具中进行。它的成形原理如图2.22-1所示。通常由装料、加热旋转成形模具、冷却、脱模、模具清理等几个基本步骤组成，此外，在许多情况下，往往还需要经过一个制品后加工工序，才能得到实用的塑料制品。

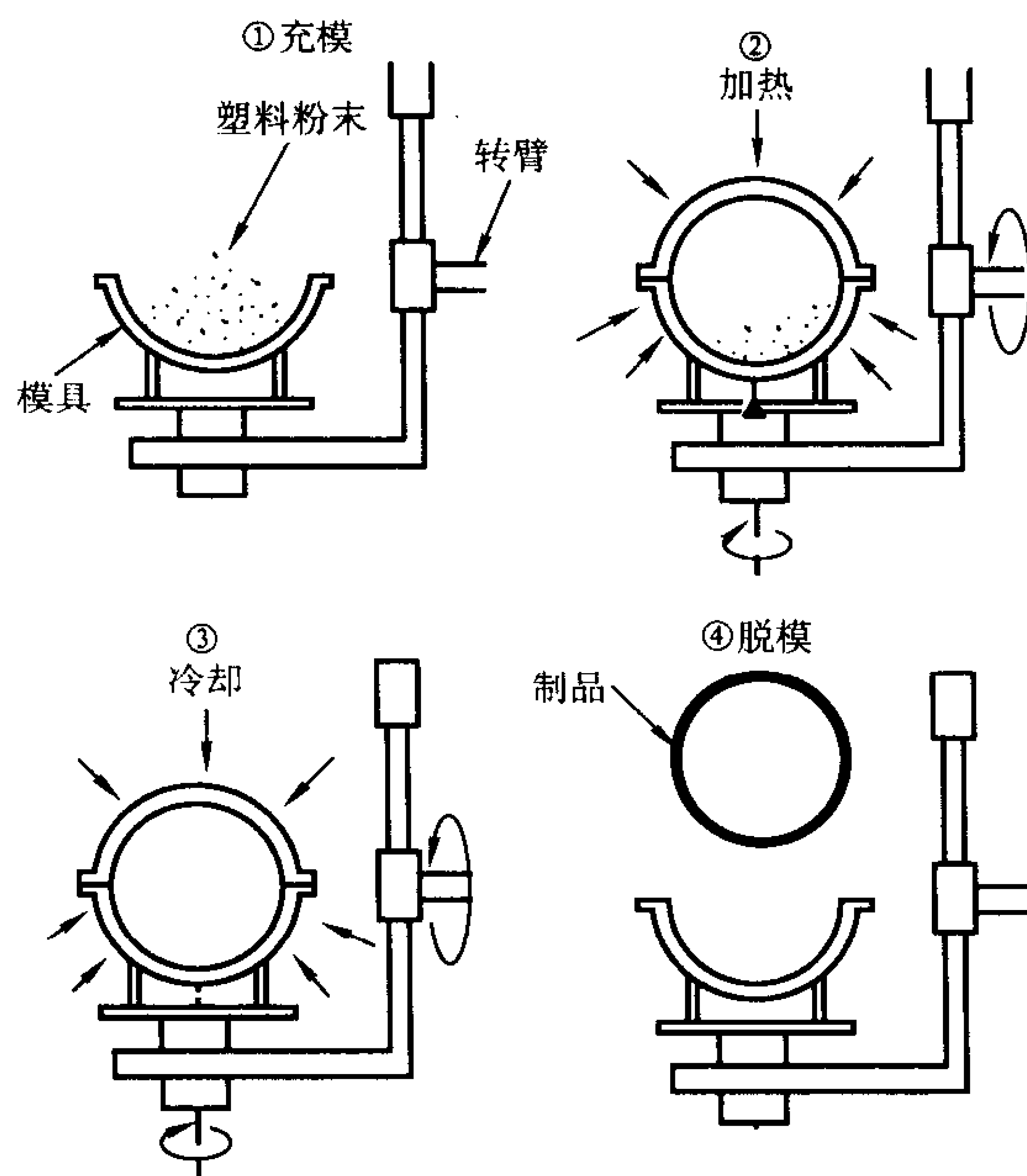


图2.22-1　旋转模塑原理

1）装料　把定量的塑料粉末或短纤维与塑料粉末的混合料加入铁制或铝制的模具型腔内。然后锁紧模具，保证模具在转动过程中，其中的物料不会从合模处泄漏出来。

2）加热、旋转模塑　装好物料的模具送入加热炉，对模具加热，同时使模具绕两个相互垂直的轴线旋转。当金属模具被加热到一定的温度时，模内的塑料熔融并根据模具型腔的形状黏附于模具的整个内表面上，形成需要的塑料制件。

3）冷却　待所有塑料熔融后，通过冷却模具使已成形的塑料把它的形状固定下来。多数情况下，在冷却过程中需要防止物料向下流动，在冷却时旋转模塑机要继续带动模具沿两垂直轴向旋转，直到模具内塑料完全硬化。

4）脱模　机器停止转动，打开模具，取出制品，大批量生产时会采用机器脱模。

5）模具清理　取出制件后，清除飞边等在模腔内以及合模处残存的杂物，以备下一个周期成形使用。

6）制品后加工　此工序包括切口、配盖、配套等辅助操作，因制件不同而异。

1.1.2　旋转模塑过程中塑料粉末的熔融

在旋转模塑过程中，影响旋转模塑工艺过程的参数有如下几个。

（1）模具形状

有很多旋转模塑制品的形状基本上是球形或圆柱形的，它们的最大尺寸和最小尺寸之比一般在1左右。图2.22-2给出了圆柱形模具中物料随模具的旋转运动而翻滚时形成的基本外形。

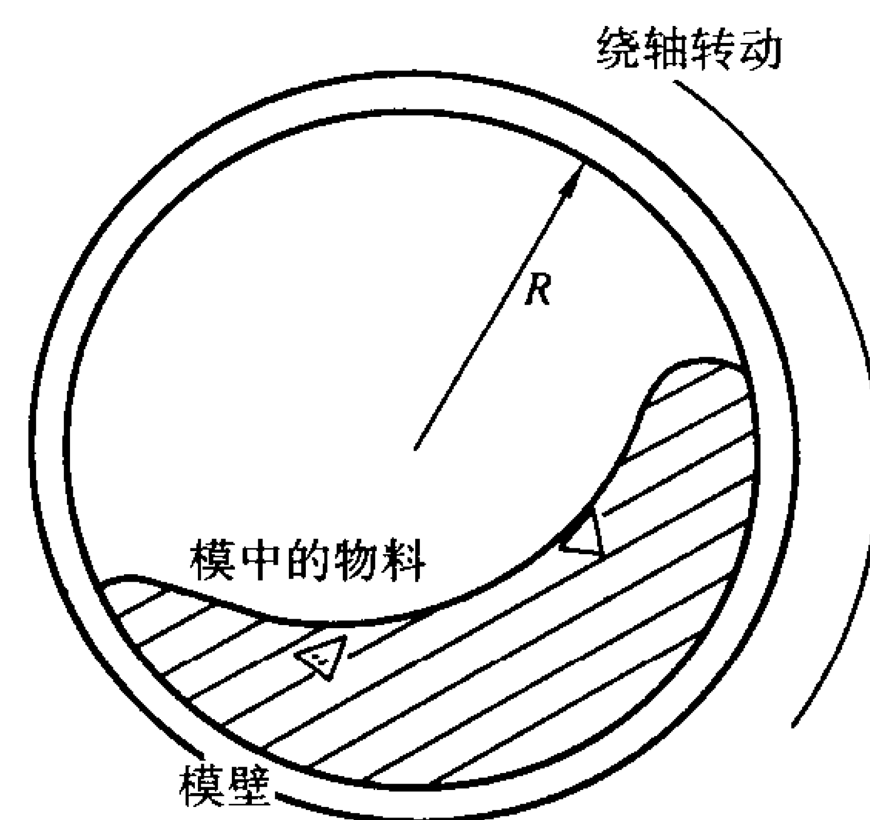


图2.22-2　圆柱形模具中的物料

另外一类旋转模塑制品形状比较复杂，或者最大尺寸和最小尺寸之比很大，如除尘系统、拖拉机和马车的座椅、街灯立柱、沙发底座、带腿的玩具马以及游乐场滑梯等。由于它们的模具形状复杂，故难以获得均匀的加热效果。特别是具有双层结构的制品的模具，其模内物料的流动比较困难，需要针对具体情况结合旋转方向做较细致的考虑。

（2）模具旋转速度

通常旋转模塑机采用两个可调速电机为模具绕主轴及次轴的旋转运动提供动力，这样模具的绕主轴转速和绕次轴转速都可以调整。操作者通过调节主轴和次轴转速，可在任何制品形状下获得相对均匀的壁厚。表2.22-1给出不同形状的制品所要求的主轴和次轴转速参考值。

表2.22-1　典型制品形状的参考速比

形状	速比	主轴转速 /r·min^{-1}	次轴转速 /r·min^{-1}
水平安装的长方体或直管	8:1	28.0	3.5
管道	5:1	28.0	5.6
球阀	4.5:1	28.0	6.2

续表 2.22-1

形状	速比	主轴转速 /r·min^{-1}	次轴转速 /r·min^{-1}
球、立方体、方箱等	4:1	28.0	7.0
圆环、圆框等	2:1	28.0	14.0
衣箱、储水桶等	1:3	6.0	18.0
扁平形、角形管等	1:4	6.0	24.0
垂直安装的圆柱体	1:5	5.6	28.0

大多数旋转模塑的模具是固定在同时绕主轴和次轴旋转的中心盘上的，由此模具总是在偏离主轴转向的中心线（轴线）。模具旋转的基本作用是使粉末物料均匀混合并遍布模具内表面，以生产均匀的制品壁厚。由于模具的旋转速度很慢，所以旋转离心力可忽略不计。

(3) 粉末颗粒几何特征

旋转模塑模具中的物料随着模具的旋转而按一定的规律翻滚，同时热量从模具传向相接触的颗粒，继而又传向其他的颗粒。一般说来，颗粒越圆，热传导面就越小，所用的热传导时间就越长。此外，粉末颗粒的大小对其熔融过程也有重要影响。颗粒尺寸越小，熔融速率越高。但是塑料粉末颗粒尺寸也不能太小，有三个因素限制了其最小尺寸。

1）粉状塑料物料太细的话，其在模具中翻滚时将会结块，导致粉末的不均匀受热，最终形成的制品壁厚也不均匀。

2）把物料磨碎至 100 ~ 140 目以上时，由于磨碎过程中颗粒所受到的黏弹性剪切变形作用，塑料将产生热老化作用而丧失强度和光泽。

3）太细的粉末则非常容易吸湿、结块，很难烘干，增加工艺上的困难。

因此在旋转模塑过程中，可以加入一定比例的细粉末，一方面细粉末对粗颗粒的运动有减小摩擦作用，有利于物料在模具中的翻滚；另一方面，细粉料的存在有利于制品表面的细化及减少制品截面孔隙率，提高制品质量。因此表 2.22-2 给出了旋转模塑中，塑料粉料的粗细粉末的配比，图 2.22-3 则是几种适用于旋转模塑的粉料颗粒形状。

表 2.22-2 旋转模塑粉末颗粒大小分布 %

材料	30 目	30 ~ 50 目	50 ~ 70 目	70 ~ 100 目	> 100 目
聚苯乙烯	0.0	60.2	22.7	11.0	6.1
抗冲聚苯乙烯	0.2	82.2	10.9	5.6	1.1
高密度聚乙烯	0.5	42.6	22.4	18.8	15.9
聚乙烯	0.0	0.0	0.1	75.3	24.6

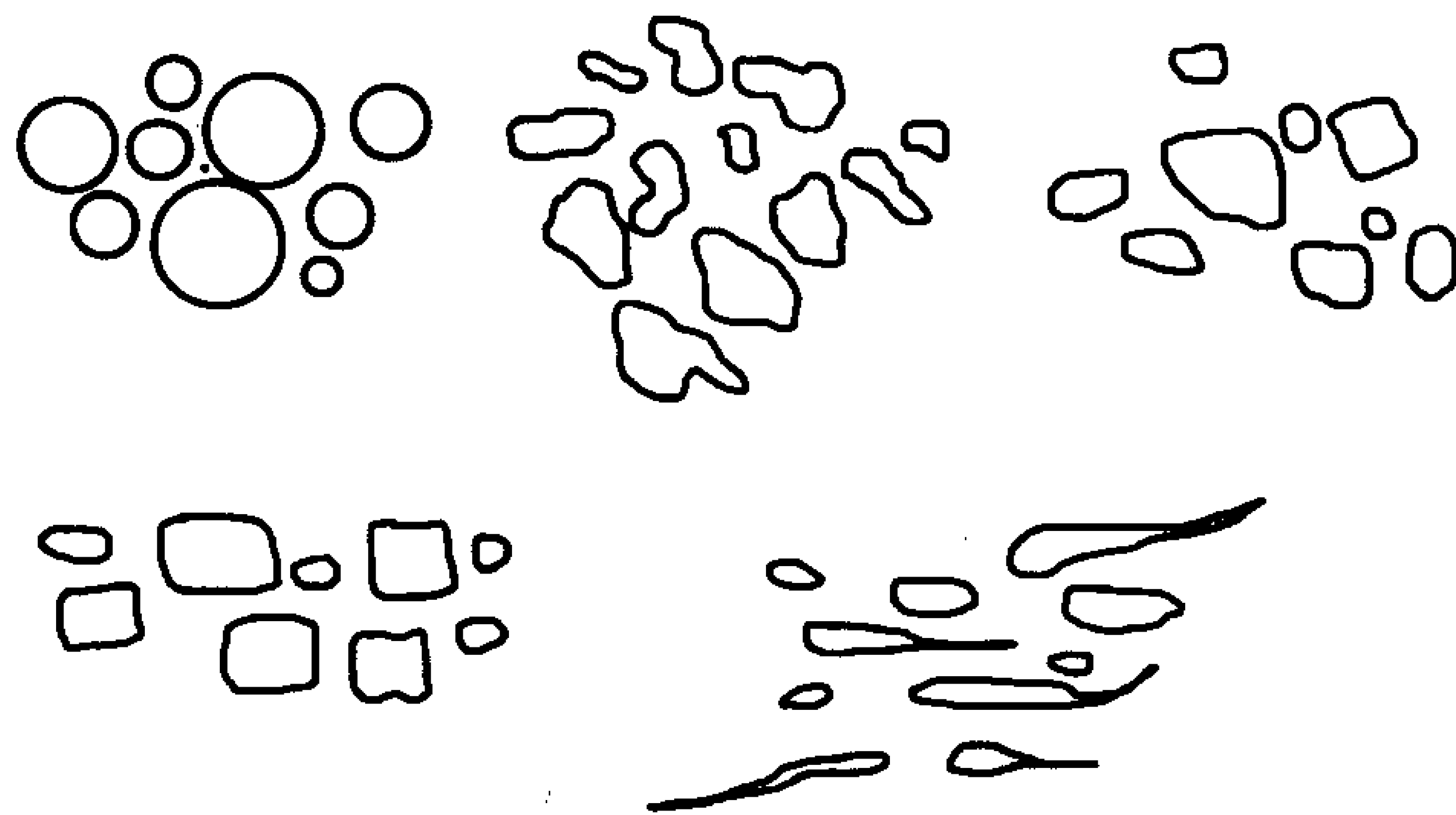


图 2.22-3 旋转模塑粉料颗粒形状

(4) 粉末熔融特性

通常，塑料原料性能表中并不包括旋转模塑工艺所要求的粉末熔融特性。例如，旋转模塑过程中促使熔融的塑料流体布满模具内表面的动力是重力，它使流体具有很低的剪切应力。由此塑料熔融流体的零剪切黏度特性是旋转模塑工艺所要求的数据。另外，由于旋转模塑过程是一个瞬态热传导过程，因此材料熔体黏度的温度依赖性也是必须知道的工艺参数之一。当在物料中加入各种填料、增强纤维及功能性添加剂之后，上述特性将发生很大的改变。

对于旋转模塑工艺来说，塑料开始变黏的温度比其他熔融温度更重要。图 2.22-4 显示了旋转模塑过程中模具内的塑料粉末先随模具运动上升，然后在自重作用下离开模具内壁而落回混料区的局部区域。塑料开始变黏的温度是粉末能够保持上述运动的最高温度。在温度达到塑料的熔点时，模具内同时存在塑料熔体和固体颗粒，而大量的固体颗粒将和熔体粘连在一起，无法维持上述运动过程。

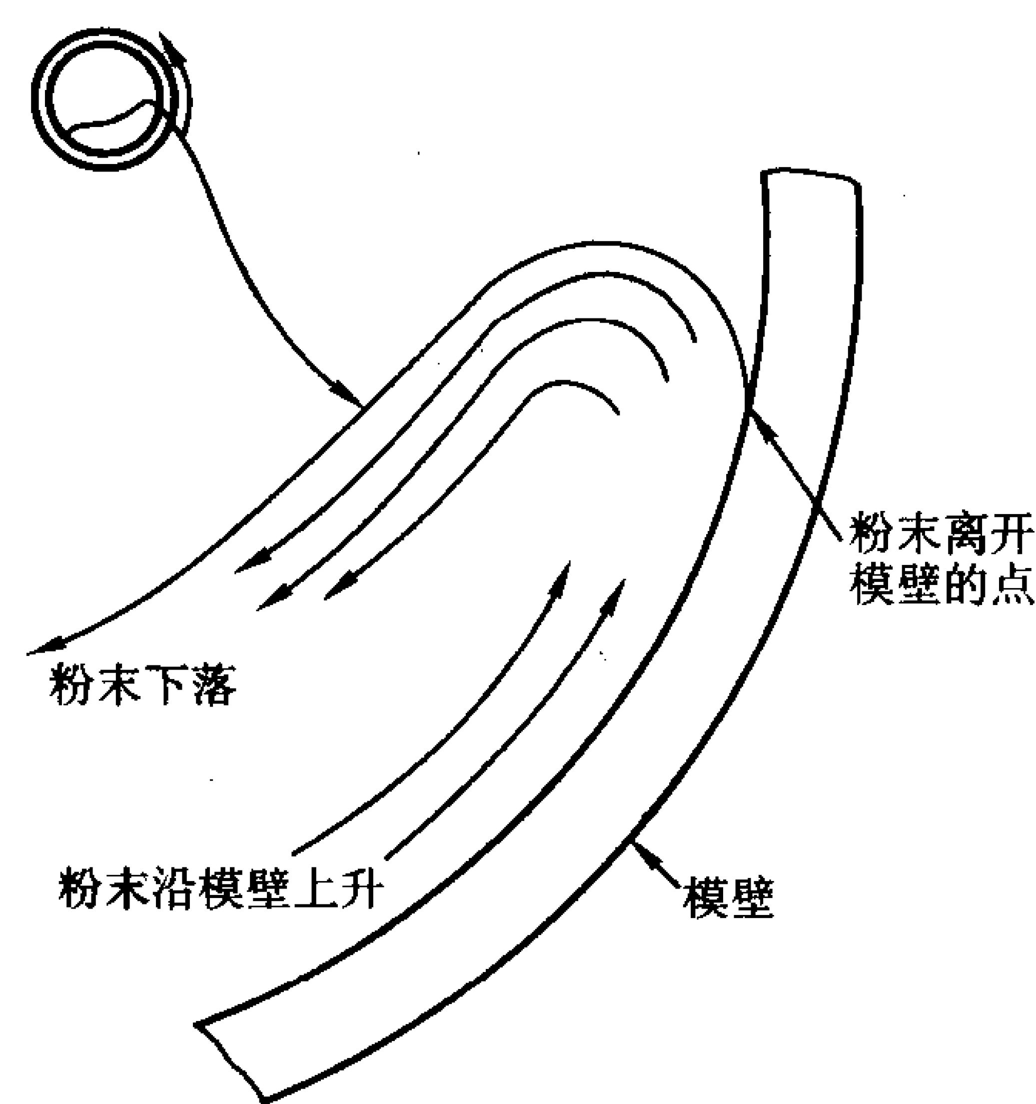


图 2.22-4 旋转模塑中塑料粉末的运动

1.2 制品生产

旋转模塑早期主要用于软聚氯乙烯小型空心制品的生产，后来聚乙烯也成为旋转成形的主要产品。早期主要采用 LDPE，以后采取加入部分 HDPE 的共混料，可兼顾成形与力学性能的要求。LLDPE 工业化后，由于兼具 LDPE 与 HDPE 的优点而在旋转成形中得到较多应用。近年来部分交联的聚乙烯得到广泛应用。用旋转成形生产的摩托车油箱等，制品形状较复杂，内应力小，成本低等，已可与生产中空制品的传统方法如注塑、吹塑等相竞争。此外还可以生产多层结构的容器，充分发挥几种塑料的优点。例如，内外层为聚乙烯、中间层为发泡聚乙烯的储槽；内层为尼龙 11、外层为聚乙烯的储槽；用玻璃纤维增强聚乙烯的各种中空制品等。此外，为改善制品的力学性能等，ABS、聚碳酸酯、聚氨酯、不饱和聚酯（后者多用玻璃纤维增强）的单独或与聚乙烯等复合的制品也已出现。例如用特种牌号的聚碳酸酯生产的大型容器（直径达 2.5 m）等。

旋转成形产品的增长主要是应用范围的扩大，当前产品的应用主要有：农用喷雾器、储存和供料箱，汽车挡泥板、门框和变速杆盖，化学品储存及运输容器，家具，种植机，垃圾箱，球状灯罩，娱乐船、小舟、野营车辆顶篷，运动场装置，游船的水箱，废物箱，雪上汽车和摩托车的燃油箱，玩具如小马、洋娃娃，玩具砂箱，小游泳池，球类、广告展示标志，搁物架，时装模特模型，高速公路和建筑物的屏障，化粪池等。

2 固相成形

塑料的固相成形（solid-phase forming）是借鉴金属的冷加工（如冷挤压、冷冲压等）及粉末冶金等方法而发展起来的一类新的成形加工方法。由于这类方法是让塑料在黏流温度（或熔点）以下的固体状态下成形的，因此通常称为固相成形法。有时也称做固态成形法。

与传统的熔融法或溶液法相比，固相成形法具有以下突出的特点：

1）能比较方便地成形一些难熔、难溶或流动性极差的塑料；

2）由于不需加热熔融，从而避免了聚合物在合成时所具有的二次或三次结构遭到破坏，也减少了聚合物在加工过程中的降解和分解；

3）成形所得制品为各向同性，内应力低，避免了溢料、修剪、熔接线和流道赘物，减少了各种加工助剂的用量，节省了能源；

4）设备、模具简单，便宜，生产效率高，此外它还为超高强度、超高模量制品的成形提供了一条新的途径。

固相成形法虽然起步较晚，但其发展却非常迅速，目前已能用大部分热塑性通用塑料和工程塑料生产杯、盘、盖、罩、壳、箱、盒、架、窗等各类制品，应用范围从日常生活用品到航空航天工业部件，几乎遍及各个领域。

表2.22-3列出了一些塑料的β峰和能否进行室温成形加工的情况。其中，β峰是在 T_g 温度以下的低温区域出现的能量吸收的最大峰，标志聚合物从脆性到韧性的转变。

表2.22-3 一些塑料的β峰和室温成形的关系

聚合物	室温以下的β峰	耐冲击性	β峰的贡献	能否室温成形
聚碳酸酯	有	强	主链	可能
聚砜	有	强	主链	可能
聚乙烯	有	强	主链	可能
聚丙烯	有	强	主链	可能
聚酰胺	有	强	主链	可能
聚酰胺（含水）	有	强	主链	可能
聚氯乙烯	有	强	主链	可能
聚羟基苯甲酸酯	估计有	强	主链	可能
聚苯醚	有	强	主链	可能
ABS	有	强	橡胶相	可能
ASA	估计有	强	橡胶相	可能
聚甲基苯烯酸苯酯	有	脆	侧链	不可能
聚甲基丙烯酸甲酯	无	脆		不可能
聚苯乙烯	无	脆		不可能
聚氯乙烯	有	强	主链	可能

按成形材料的不同，塑料的固相成形法大体可分为三类，本节以这种分类法加以简要介绍。

2.1 特种塑料和高强度、高模量聚合物的固相成形

自20世纪50年代末期以来，由于宇航和其他尖端领域的需要而发展了一些耐高温杂链聚合物，如聚酰亚胺、聚咪唑、聚氧二唑、聚噻唑、聚苯醚、聚醚砜、聚醚醚酮等。这些聚合物虽然具有耐高温、耐腐蚀等特点，但是熔点极高，且与其热分解温度很接近，溶解性也较差，难以用传统的注射、挤出等方法进行加工。采用高压模压法强迫赋予它一定形状的固相成形是可行的方法之一。

由于聚合物的长链和自由体积较大的特征，其压力效应很大，表现在高压下易出现聚集态结构的巨大变化，这引起了许多研究者的注意。他们希望了解高压环境对聚合物结构、形态和性能的影响，并进而开发特种用途的制品。目前为了获得含有伸展链结构的PE，除了采用高压下熔融再结晶、高压注射成形或超拉伸取向等方法外，还采用了固相挤出及将熔融流动与固相挤出相结合的方法等。

2.2 热塑性塑料型材或坯料的固相成形

这类方法是将热塑性塑料型材或坯料固定在模具中并加热到熔点（或黏流温度）以下，再借助于施加的压力使其发生超过屈服点的应力变形而成形为制品。

塑料型材或坯料采用固相成形的方法，由于去除或减少了对物料在成形设备中加热（熔融）和冷却（固化）的时间，生产周期较一般注射成形缩短了1/2～3/4。同时，在加工过程中，聚合物分子被再度取向，从而使制品具有良好的韧性和强度，用这类方法常可加工超高相对分子质量、流动性差的塑料。又因可消除制品流道赘物、熔接缝和浇口痕迹，所用设备简单，可生产大型及超大型制品。在大量生产时，其设备成本较注射成本低1/4～1/2，因而产品成本也较低。其缺点在于：难于生产形状复杂、精密的制品，这是由于在解除成形时所施加的外力后，塑料的弹性回复比金属大得多，而弹性模量又小得多的缘故；同时成形时所用塑料型材在加热时，应严格控制温度不使其熔融，在工艺条件选择不当时，制品易变形或在生产中发生型材发白、开裂；再是聚合物分子的取向引起制品的各向异性，有时是产品所不需要的。

对热塑性塑料型材或坯的固相成形法，除了在工业上已广泛采用的热成形（如真空法、加压法、覆盖法、辅助柱塞法、回吸法、推气法及对模法等）外，20世纪60年代以来又出现了许多新的方法。表2.22-4列出了一些采用型材（或坯料）进行固相成形的常用方法、成形温度和所应用的塑料品种。

表2.22-4 采用型材的固相成形方法

成形方法	加工温度/℃	所用塑料
热成形		
锻造	149～165 121 软化温度以下	聚丙烯 聚乙烯（重均 $M>10^6$） 共聚甲醛、聚碳酸酯
橡胶垫成形	149～165	聚丙烯
挤压充满成形	149～165	聚丙烯
顶锻	149～165	聚丙烯
轧制螺钉	149～165	聚丙烯
层压片材冲击	204	玻璃纤维增强聚丙烯、ABS、硬聚氯乙稀
室温成形		
片材辊轧	24	聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯
深度拉伸或片材冲压	24	聚碳酸酯、硬聚氯乙烯、ABS
液压成形	24	聚碳酸酯、ABS、硬聚氯乙烯
液压静力挤出	24	聚乙烯、尼龙66、聚氯乙烯、聚苯醚、聚四氟乙烯
冷冲压	24	聚甲醛、尼龙、聚乙烯

2.3　粉状塑料的直接固相成形

这类方法是 20 世纪 70 年代以后发展起来的，在高压直接用粉状塑料（如各种密度的 PE、PP、PVC、ABS、PAN、PSU、PPO 等）进行冷模压以获取制品的一类成形方法，其成形工艺流程见图 2.22-5。

实验表明，当将上述塑料的粉料加入模具，在室温下施加 70～700 MPa 的压力时，粉状塑料即可部分塑化而成形为具有一定强度的试样。粉料粒子越细，在同样的工艺条件下，所得试样的机械强度就越好，而有的原料，如 HDPE 在 200～400 倍的显微镜下观察时，呈十分疏松的雪花状结构。对于此类原料，其粒子细度对试样机械强度的影响并不明显，甚至当粒子越细时，试样的抗拉强度反而有轻微的下降。在成形工艺条件方面，一般来说，增大模压压力、提高模压温度，则试样的机械强度升高，而采用动加压（冲击载荷）时，试样的机械强度比用静加压时大为提高。另外，对模压所得试样进行热处理也可使试样的机械强度成倍地提高。

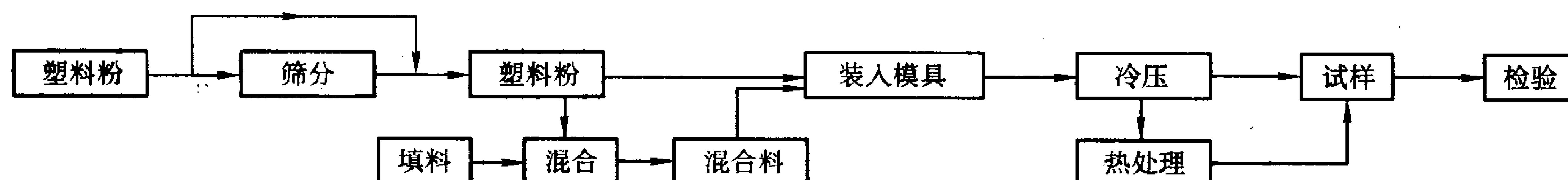


图 2.22-5　粉状塑料直接成形流程图

3　自增强成形

3.1　成形特点

增强塑料的增强方式分为添加剂增强（additive-based reinforcement，又称外增强）和自增强（self-reinforcement，又称内增强）两种。自增强是指用特殊的成形方法改变聚合物的聚集态结构，使聚合物得到内在增强的效应。自增强材料内部大分子沿应力方向有序排列，在化学键键能一定的情况下，材料的宏观强度得到大幅度提高。同时分子链的有序排列使结晶度提高，也使强度进一步提高。通过物理方法来控制材料的结晶形态，多采用构造刚性结构或伸直链晶体结构来作为材料自身的增强相，从而提高其力学性能。自增强与外增强目的是一致的，但由于增强相与基体相有同样的化学结构，因此二者完全相容，不存在外增强中的所谓界面问题，从而赋予了自增强材料更加优越的比刚度、比强度、尺寸稳定性和耐化学腐蚀性等。

3.2　方法分类

制品的性能取决于制品的微观形态，而形态又取决于制备方法和加工条件。自增强正是利用高聚物形态结构对制品性能的影响，根据制品的性能要求，设计出高聚物的高次结构，通过加工条件（温度场、应力场等）的改变对聚合物进行重新定构达到理想的性能来实现的。例如：高密度聚乙烯采用普通注射其模量为 0.4 GPa，抗拉强度为 25 MPa，而通过凝胶纺丝同时进行热拉伸所得到的高相对分子质量聚乙烯纤维，弹性模量高达 200 GPa，抗拉强度为 5 GPa。一般要对聚合物形态重新定构，往往要在加工过程中对制品施加机械能，这就是所谓的分子形变技术。目前制备自增强制品大多采用此方法。

按加工时聚合物的相态划分，目前获得高强度、高模量自增强材料的方法可分为两类：第一类是利用固相下的大范围形变来实现的，即在很大的形变作用下，材料内部的分子高度取向。这里的关键是确定如何使聚合物材料产生很大程度的塑性变形，这种方法在纤维的加工过程中得到了极广泛的应用，即超级拉伸，塑料管材或棒材的固相挤出也属于此类。第二类是设法在聚合物熔体或溶液中产生一种规整的伸直链结构，再通过某种方法将这种伸展链结构固定下来。它通常总是与结晶联系在一起，甚至还包括生成其中的液晶相。这种方法包括各种纺丝工艺。在特定的温度、压力条件下的挤出和注塑，使材料内部产生特殊的凝聚态结构也属此类。

3.3　常见方法

1）超（级）拉伸　超（级）拉伸是在很大的拉伸比下使材料发生塑性变形，分子高度取向以获得高模量材料的传统方法。早在 20 世纪 70 年代，Capacci 等就对两种线型聚乙烯进行了超拉伸，使它们的杨氏弹性模量提高到 60～70 GPa。超拉伸制品内部生成了大量取向的纤维状晶体，在应力诱导下还会有串晶生成。

超拉伸强烈地改变了高分子材料内部的超分子结构，构成了大分子的强迫取向状态，因此材料的强度和刚度都得到了提高。但是，这种方法仅局限于小尺寸线材的加工，针对断面尺寸较大的制品的成形，又发明了固相挤出成形工艺。

2）固相挤出　参见下一节。

3）辊压拉伸　辊压拉伸成形是将一种能取向结晶的无定形热塑性聚合物坯料（常是挤出或注塑的棒材或片材），牵引通过两个间隙大大小于坯料厚度的双辊（公称压缩比不小于 2:1），从而成形出双重取向制品的固相成形工艺。装置的示意图见图 2.22-6。

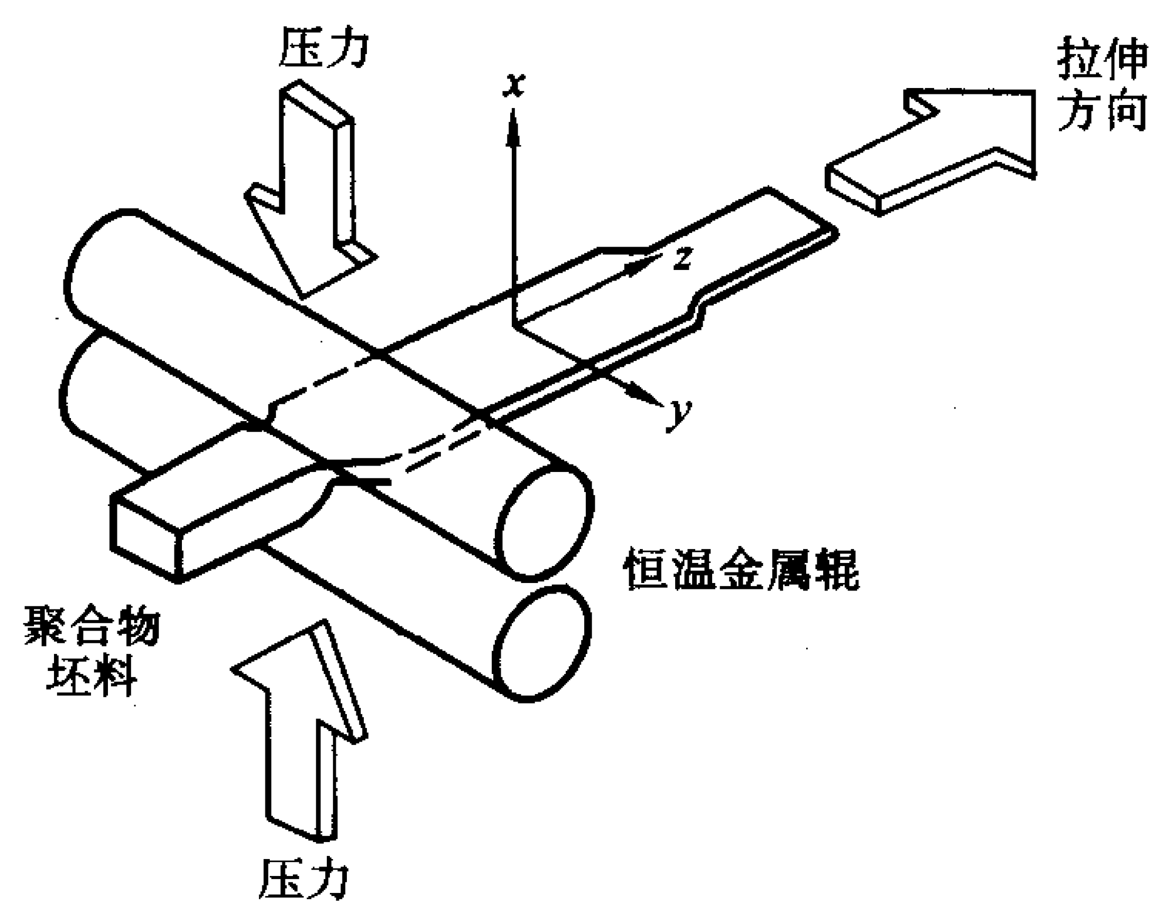


图 2.22-6　辊压拉伸装置

辊压后的形态变化如图 2.22-7 所示。

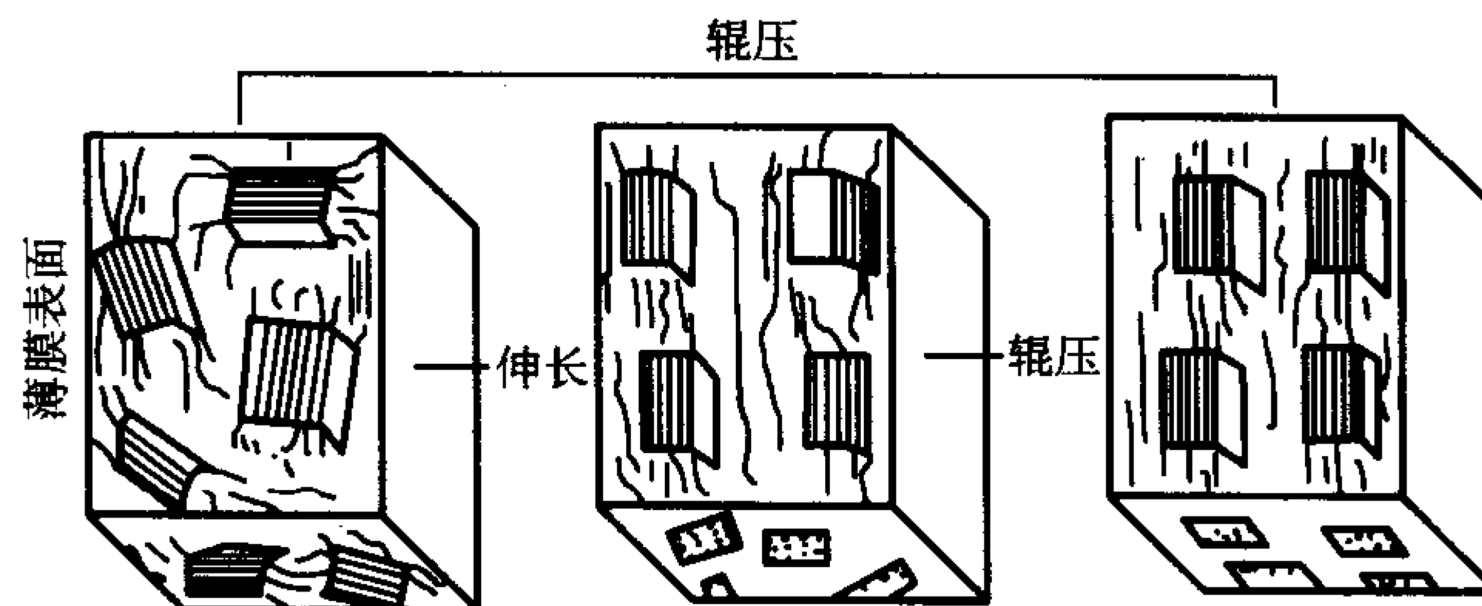


图 2.22-7　辊压后的形态变化

辊压拉伸是一种连续的成形工艺，它突破了固相挤出中对成形试样尺寸的限制，可以成形较大的片材和棒材。缺点是必须有模塑或挤出的坯料，实际上是两步法成形，加工过

程中的材料选择和工艺控制也较难以掌握和推广。

4　固态挤出

聚合物固态挤出是由金属压力加工演化而来的。迄今为止，从通用塑料到工程塑料，从均聚物到共聚物，从聚合物共混物到无机填充体系，成功实现固态挤出的高分子材料不下数十种，包括一些常规方法难以加工的塑料如 PSF（聚砜）、PI（聚酰亚胺）等，并开发了有背压、无背压静水压固态挤出，固态共挤出等工艺。

现在，固态挤出已经逐渐发展成为获取高模量、高强度产品的一类独特加工工艺。与传统加工方法相比，冷拉伸产品虽然也具有较高的模量和强度，但由于是在常压下拉伸，制品内部常伴随有微纤化现象，出现大量微孔，限制了制品实际使用性能，而且最大拉伸比也受到断裂伸长的限制；熔体挤出-拉伸工艺虽然克服了上述缺陷，但一般只能获得单丝、薄膜等小截面制品；而通常的熔体挤出虽然能获得大截面型材，不幸的是产品性能却较差。固态挤出不仅正好填补了生产高模量、高强度大截面制品的空白，而且可以加工一些常规工艺难以加工的材料，产品通常还保留了压力加工时获得的延展性、透明性等特征。

4.1　温度区间

聚合物的特征转变温度如玻璃化转变温度 T_g、熔点 T_m 等，都有随着所受压力增高而升高的趋势，所以有可能在材料的常压熔点下进行固态挤出。但是，有些结晶性聚合物在常压熔点或稍低于该熔点就开始流动，这时晶相的主体仍是固态，挤出过程是“多相”的，一般不视为固态挤出。考虑到出模后产品所处环境的压力通常就是大气压，而且产品温度过高时会因意外的退火影响产品的形态，所以通常所说的固态挤出都远在其常压熔点以下。固态挤出的温度下限在哪里呢？实验发现 T_g 并不是决定聚合物固态可挤性的唯一因素。结晶性聚合物和无定形聚合物的固态挤出温度下限有着明显的不同。

在明显低于 T_m 的情况下，能够挤出光滑透明或半透明产品、截面变化比（挤出比、拉伸比，定义为坯料截面积/产品截面积）不小于 14、出模膨胀很小的挤出过程。通过对 20 余种结晶性聚合物的挤出试验，发现只有那些在 T_g－T_m 之间具有 α 晶体松弛转变的材料才可能成功地固态挤出。表 2.22-5 给出不同结晶性聚合物的热性能参数和固态可挤性。

表 2.22-5　不同聚合物的热性能参数与固态可挤性

聚合物	T_m/℃	T_g/℃	可否固态挤出
PE	136	约 88	可
iPP	176	约 100	可
POM	182	102	可
PVDF	172	90	可
PTFE	327	19	可
PET	258	无	不可
PBT	223	无	不可
尼龙 6	233	无	不可
尼龙 66	272	无	不可

4.2　挤出工艺

固态挤出主要分为两大类，即静水压固态挤出与柱塞固态挤出，如图 2.22-8 所示。选用的原则是挤出时坯料是否需要加热和是否需要施加背压。一般由于静水压法具有传压均匀，坯料在液体传压介质包围下不会因为压缩变形而胀紧料腔使挤出力过大，且因为坯料可以预加工成不同的直径，从而在一个口模上实现不同挤出比，是广泛采用的一种工艺方法。柱塞法的坯料尺寸必须与料腔匹配，压力传递也不理想，因此一般只在某些加工温度较高的场合使用。

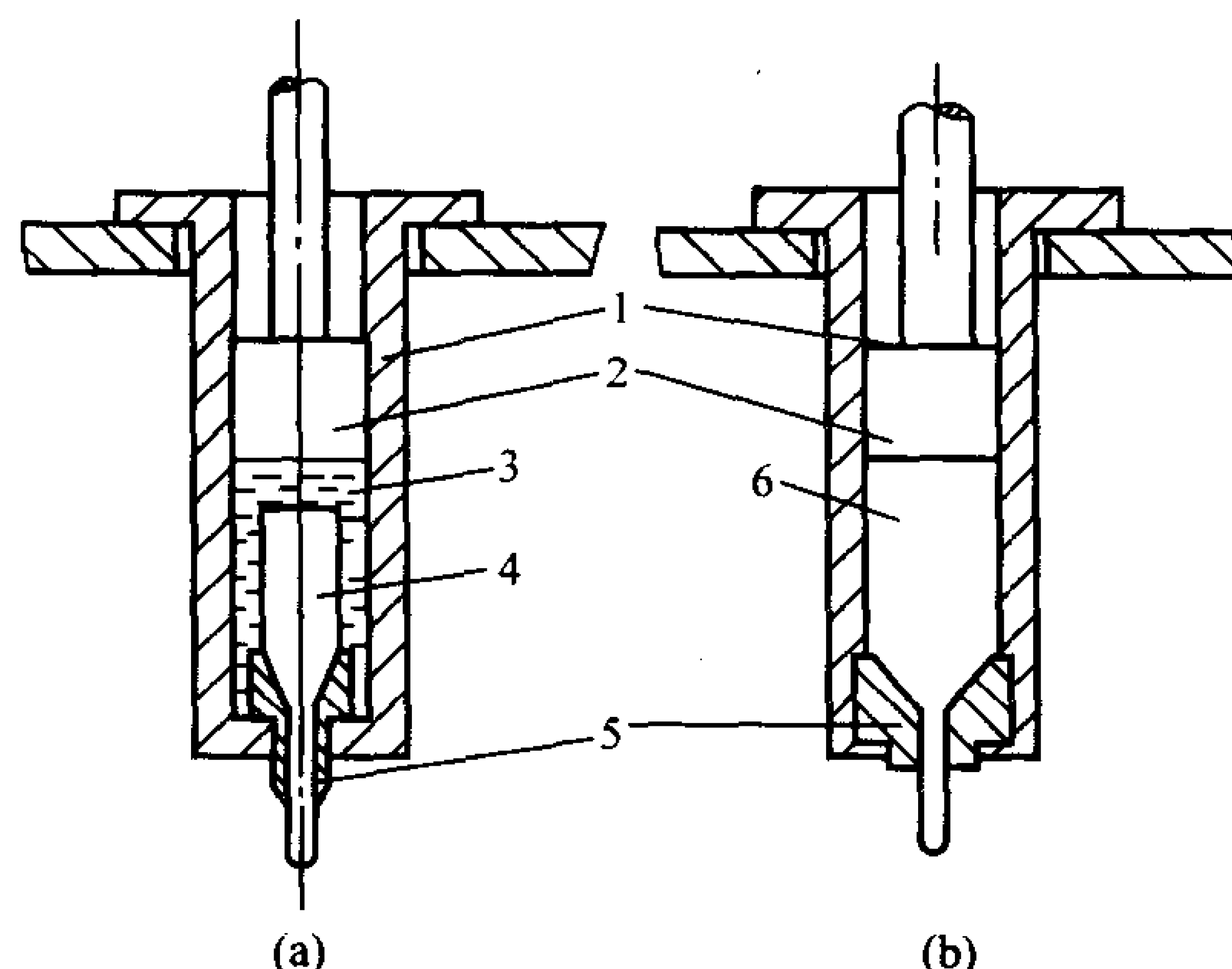


图 2.22-8　静水压挤出（a）与柱塞挤出（b）
1—料筒；2—柱塞；3—油；4—可改变形状的坯料；5—口模；6—料坯

根据需要，比如为了避免挤出过程中的“滑移-胶结”（slip-stick）现象，或者为了减少挤出物扭曲、开裂的倾向，可以采用背压法固态挤出。所谓“滑移-胶结”现象，是指在挤出压力逐渐建立的过程中，坯料先是在模口处静止不动，像胶结在口模上一样；待压力升至足够高时，坯料突然快速挤出直至结束，或者在压力降至足够低时重新胶结在口模入口，整个挤出过程是脉动的。如图 2.22-9，在下腔充入与上腔相同的传压介质并保持一定的压力，可以减缓和稳定挤出速度，并使挤出物暂时处于静水压的保护之下，从而避免上述现象。此外，用 PTFE 喷涂口模表面也有助于缓解这一问题。

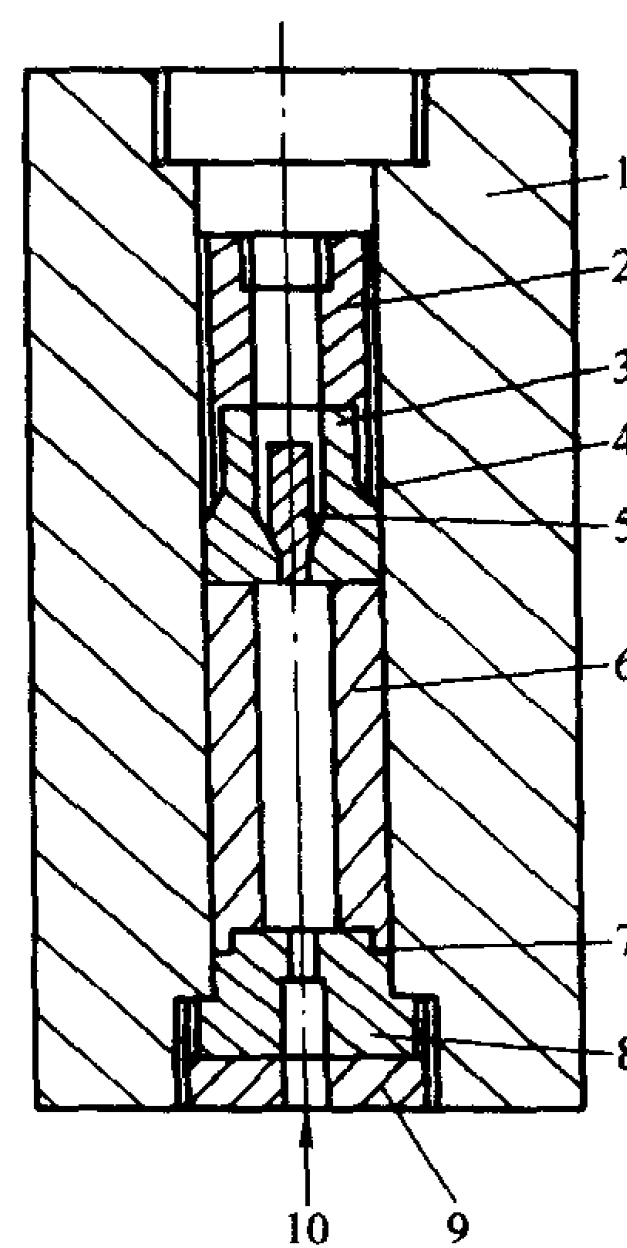


图 2.22-9　带背压的固态挤出
1—压力容器；2—口模保持架；3—口模；4，7—密封环；5—料坯；6—支持套管；8—高压堵；9—固定螺母；10—通压力油管

需要指出的是，施加背压对防止金属挤出时破碎是很有效的，但对脆性塑料的作用不如改变温度和压力的搭配更有

效。遗憾的是，采用加热途径将使设备复杂化，而且由于塑料传热差，挤出物温度也将是比较高的，这有可能会影响其最终形状。另一方面，施加背压时上下腔的压力差将比无背压时有明显增高，使设备功耗增加。这是由于高分子材料的强度、模量以及特征转变温度都是压力的函数，材料在压力下被强化了，所以固态挤出时所需净驱动力也随之提高。大部分固态挤出文献都是在无背压条件的静水压挤出研究报道。

编写：刘正英（四川大学）
杨鸣波（四川大学）
刘廷华（四川大学）

参考文献

1 黄锐主编. 塑料工程手册. 北京: 机械工业出版社, 2000
2 Wilks E S. Industrial Polymers Handbook. Vol 3. Weinbeim: Wiley-VCH, 2001. 1338~1344
3 陈庆勇, 李悦生等. 间规聚苯乙烯的多晶型和结晶行为概述. 功能高分子学报, 2003, 16 (1): 97~106
4 李泽, 邹军锋等. 制备丙烯-苯乙烯接枝共聚物的新方法研究. 科学通报, 2003, 48 (5): 425~428
5 Lewin, Menachem. Some comments on the modes of action of nanocomposites in the flame retardancy of polymers. Fire and Materials, 2003, 27 (1): 1~7
6 Araujo E M, Hage Jr E, Carvalho A J F. Effect of compatibilizer in acrylonitrile-butadiene-styrene toughened nylon 6 blends: ductile-brittle transition temperature. Journal of applied polymer science, 2003, 90 (10): 2643~2647
7 蒋顶军, 丁守万. 国内外阻燃尼龙研究开发现状. 工程塑料应用, 2000, 28 (10): 48~50
8 辛浩波主编. 塑料合金及橡塑共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 2000
9 张知先主编. 合成树脂与塑料牌号手册. 北京: 化学工业出版社, 2000
10 姬涛. 聚芳砜合金. 化工新型材料, 2001
11 崔小明. 聚苯硫醚的生产及应用. 工程塑料应用, 2003
12 彭秧锡. 聚酰亚胺新型材料及应用. 化学教育, 2004
13 黄棋尤. 聚酰亚胺的改性及应用. 国外塑料, 2003
14 王善学等. 热致液晶聚合物/热塑性聚合物原位复合材料研究进展. 中国塑料, 2003
15 郝章来等. 聚醚醚酮的生产应用及发展. 化工新型材料, 2004
16 田爱国等. 聚醚醚酮及其复合材料的特性与应用研究进展. 工程塑料应用, 2002
17 王德中. 环氧树脂生产与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002
18 焦书科, 周彦豪译. 现代塑料手册. 北京: 中国石化出版社, 2003
19 魏正英. 阻燃剂在聚烯烃中的应用进展. 现代塑料加工应用, 2002, 14 (1): 38~40
20 王锦城, 江建明. 膨胀型阻燃剂的阻燃机理最新进展与发展方向. 阻燃材料与技术, 2001
21 潘庆江. 抗氧剂在高分子领域的研究和应用. 高分子通讯, 2002, 1: 57~66
22 张环, 刘敏江. 国内外塑料用抗菌剂发展状况. 化工新型材料, 2001, 10: 4~7
23 汪多仁. 新型聚酯增塑剂的生产与应用. 皮革科学与工程, 2003, 13 (2): 45~48
24 吴立锋等. 色母粒应用技术问答. 北京: 化学工业出版社, 2000
25 段予忠等. 材料配合与混炼加工 (塑料部分). 北京: 化学工业出版社, 2001
26 R. 根赫特 [德]. 塑料添加剂手册. 北京: 化学工业出版社, 2000
27 黄发荣等著. 高分子材料的循环利用. 北京: 化学工业出版社, 2000
28 刘廷栋等著. 回收高分子材料的工艺与配方. 北京: 化学工业出版社, 2002
29 吴立峰, 陈信华, 陈德标, 贺建芸编著. 塑料着色配方设计. 北京: 化学工业出版社, 2002
30 王加龙. 塑料挤出制品生产工艺手册. 北京: 中国轻工业出版社, 2002
31 《国外塑料》编辑部. 注射成形技术: 2001 现状与进展. 国外塑料, 2002, 20 (1): 14~19
32 孙志斌, 傅沛福, 梁继才等. 气体辅助注射成形技术进展. 合成树脂及塑料, 2000, 17 (2): 53~57
33 陈静波, 申长雨, 李倩. 塑料注射成形新工艺. 工程塑料应用, 2002, 30 (2): 50~53
34 胡海青. 热固性塑料注塑成形综论. 塑料科技, 2001, 143 (3): 41~46
35 翟金平, 吴宏武. 振动场强化聚合物塑化注射成形技术. 塑料, 2000, 29 (6): 9~12
36 杨其, 王鹏驹, 黄亚江等. 注塑参数对聚碳酸酯成形收缩率的影响. 工程塑料应用, 2003, 31 (4): 20~22
37 丁浩主编. 塑料工业实用手册. 北京: 化学工业出版社, 2000
38 林师沛编著. 聚氯乙烯塑料配方设计指南. 北京: 化学工业出版社, 2002
39 温耀贤. 塑料容器. 北京: 中国轻工业出版社, 2001
40 倪众勤. 塑料中空吹塑托盘. 工程塑料应用, 2003
41 刘萍, 王德禧. 阻隔塑料包装材料进展. 塑料, 2001, (1)
42 刘际泽. 塑料制品与模具设计题案. 北京: 中国轻工业出版社, 2001
43 张玉龙主编. 先进复合材料制造技术手册. 北京: 机械工业出版社, 2003
44 吴人洁主编. 复合材料. 天津: 天津大学出版社, 2000
45 李卫宁. 聚氨酯泡沫塑料发展动向. 塑料包装, 2002, (5): 15~16
46 傅志红, 彭玉成, 王洪. 微孔塑料成形技术及关键步骤. 塑料, 2003, 32 (4): 46~52

第3篇

有机纤维

主　编　叶光斗　徐建军

编　写　叶光斗　李守群　杨崇倡　张　艳
陈跃华　张玉梅　徐建军　王华平
赵婷婷　王俊杰　李亩富　张　瑜
叶云婷　曾禹星　陈　蕾　于俊荣
周　哲　宓林申　陈彦模

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第 1 章　纤维的结构性能表征与测试

1　结构表征与测试方法

1.1　红外光谱法表征纤维分子结构

当一束红外光照射被测物时，该物质的分子就要吸收一部分光能，并将其变为分子的振动能量和转动能量。借助于仪器将吸收值与相应的波数作图，即可获得该试样的红外光谱图。光谱中每一个特征吸收谱带都包含了试样分子中基团和键的信息。

红外线按其波长可分为近红外区（0.78 ~ 2.5 μm）、中红外区（2.5 ~ 50 μm）、远红外区（50 ~ 300 μm）。红外分光光度计的波长一般在中红外区。由于红外发射光谱很弱，所以通常测量的是红外吸收光谱（Infrared Absorption Spectroscopy，IR）。

红外光谱法分析具有速度快、用量少、灵敏度高等优点，而且不受样品的相态（气、液、固）的限制，也不受材质（无机材料、有机材料、高分子材料、复合材料）的限制，因此应用极为广泛。在高分子应用方面，它是研究聚合物（纤维、塑料、橡胶等）近程结构的重要手段，例如：鉴定主链结构、取代基的位置、双键的位置、顺反异构等；测定聚合物的结晶度、支化度、取向度；研究聚合物的相转变；探讨老化与降解历程；分析共聚物的组分和序列分布等。总之，微观结构的变化在图谱上能得到反映的，原则上都可用此法研究。当然，红外光谱也有其局限性，对于含量小于 1% 的成分不易检出。由于聚合物对红外线具有很大的吸收能力，因此需制备成很薄的试样，有些聚合物不熔不溶，样品制备很困难。而且谱图上的谱带很多，并非每一谱带都能得到满意的解释。对复杂分子的振动，也缺乏理论计算。

除了通常的红外光谱外，还有偏振红外光谱法、内反射光谱法和傅里叶变换红外光谱法都可用于纤维材料一次结构的分析。

红外光谱鉴定纤维的原理是能量较低的红外线辐照只能引起原子的振动、分子的转动、键的振动。按照振动时键长和键角的改变，相应的振动有伸缩振动和弯曲振动，而对于具体的基团与分子振动，其形式名称则多种多样。每种振动形式通常相应于一种振动模式，即一种振动频率，其大小用波长或波数来表示（波数是波长的倒数，单位为 cm^{-1}）。对于复杂分子，则有很多“振动频率组”，每种基团和化学键都有其特征的吸收频率组，犹如人的指纹一样。例如：尼龙-66 的 CONH 吸收带在 3 300 cm^{-1}、3 090 cm^{-1}、1 640 cm^{-1}、1 550 cm^{-1}、700 cm^{-1}；涤纶（PET）的晶带吸收在 1 340 cm^{-1}、972 cm^{-1}、848 cm^{-1}；非晶带吸收在 1 445 cm^{-1}、1 370 cm^{-1}、1 045 cm^{-1}、898 cm^{-1}；聚丙烯的晶带吸收在 1 304 cm^{-1}、1 167 cm^{-1}、998 cm^{-1}、841 cm^{-1}、322 cm^{-1}、250 cm^{-1} 等处。因此，可应用红外光谱法来研究纤维的近程结构和鉴别未知纤维样品。

各种纤维红外光谱的主要吸收谱带及其特征频率见表 3.1-1。纤维的红外吸收光谱图如图 3.1-1 所示。

表 3.1-1　各种纤维红外光谱的主要吸收谱带及其特征频率

纤维名称	制样方法	主要吸收谱带及其特征频率/cm^{-1}
纤维素纤维	K	3 450 ~ 3 200，1 640，1 160，1 064 ~ 980，893，671 ~ 667，610
动物纤维	K	3 450 ~ 3 300，1 658，1 534，1 163，1 124，926
丝	K	3 450 ~ 3 300，1 650，1 520，1 220，1 163 ~ 1 149，1 064，993，970，550
黏胶纤维	K	3 450 ~ 3 250，1 650，1 430 ~ 1 370，1 060 ~ 970，890
醋酯纤维	F	1 745，1 376，1 237，1 075 ~ 1 042，900，602
聚酯纤维	F（热压成膜）	3 040，2 358，2 208，2 079，1 957，1 724，1 242，1 124，1 090，870，725
聚丙烯腈纤维	K	2 242，1 449，1 250，1 075
尼龙-6 纤维	F（甲酸成膜）	3 300，3 050，1 639，1 540，1 475，1 263，1 200，687
尼龙-66 纤维	F（甲酸成膜）	3 300，1 634，1 527，1 473，1 276，1 198，933，689
尼龙-610 纤维	F（热压成膜）	3 300，1 634，1 527，1 475，1 239，1 190，936，689
尼龙-1010 纤维	F（热压成膜）	3 300，1 635，1 535，1 467，1 237，1 190，941，722，686
聚乙烯醇缩甲醛纤维	K	3 300，1 449，1 242，1 149，1 099，1 020，848
聚氯乙烯纤维	F（二氯甲烷成膜）	1 333，1 250，1 099，971 ~ 962，690，614 ~ 606
聚偏氯乙烯纤维	F（热压成膜）	1 408，1 075 ~ 1 064，1 042，885，752，599
聚氨基甲酸乙酯纤维	F（DMF 成膜）	3 300，1 730，1 590，1 538，1 410，1 300，1 220，769，510
聚乙烯纤维	F（热压成膜）	2 925，2 868，1 471，1 460，730，719
聚丙烯纤维	F（热压成膜）	1 451，1 475，1 357，1 166，997，972
聚四氟乙烯纤维	K	1 250，1 149，637，625，555

续表 3.1-1

纤维名称	制样方法	主要吸收谱带及其特征频率/cm^{-1}
芳纶-1313	K	3 072，1 642，1 602，1 528，1 482，1 239 856，818，779，718，684
芳纶-1414	K	3 057，1 647，1 602，1 545，1 516，1 399，1 308，1 111，893，865，824，786，726，664
聚芳砜纤维	K	1 587，1 242，1 316，1 147，1 104，876，835，783，722
聚砜酰胺	K	1 658，1 589，1 522，1 494，1 313，1 245，1 147，1 104，783，722
酚醛纤维	K	3 340～3 200，1 613～1 587，1 235，826，758
聚碳酸酯纤维	F（热压成膜）	1 770，1 230，1 190，1 163，833
维氯纶	K	3 300，1 430，1 329，1 241，1 177，1 143，1 092，1 020，690，614
腈氯纶	K	2 324，1 255，690，624
聚乙烯－醋酸乙烯	K	1 737，1 460，1 369，1 241，1 020，730，719，608
碳素纤维	K	无吸收
不锈钢纤维	K	无吸收
玻璃纤维	K	1 413，1 043，704，451

注：1. 羊毛在 1 800～1 000 cm^{-1}之间皆为宽谱带。
2. 生丝在 1 710～1 370 cm^{-1}之间皆为宽谱带。
3. 各种纤维的吸收频率按使用红外光谱仪的不同，差异约有 ±20 cm^{-1}。
4. 改性纤维的红外光谱，除对原纤维的吸收外，同时叠加了改性物质的吸收谱带。
5. 制样方法一栏中的 K 为溴化钾压片法，F 为薄膜法。

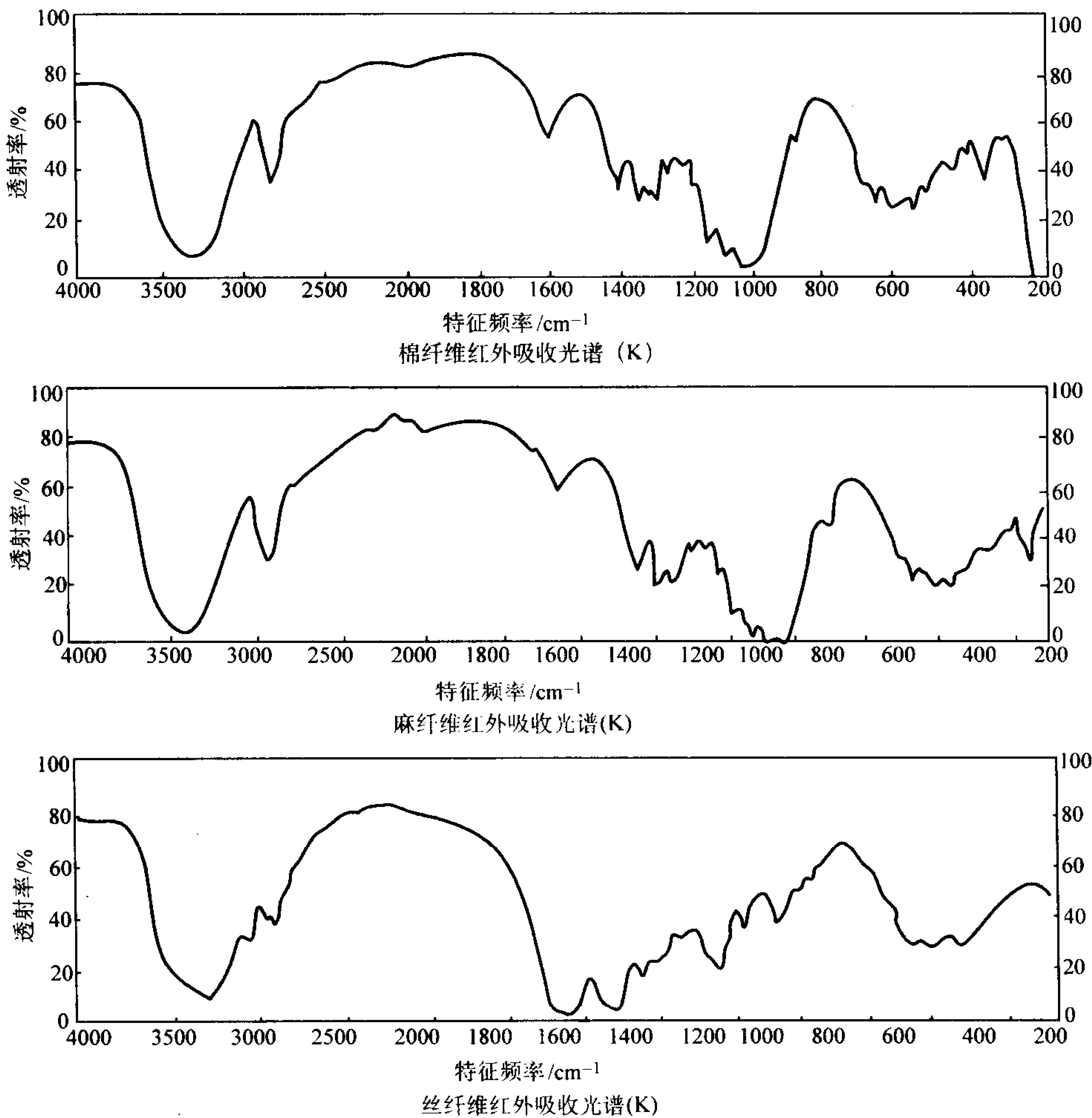
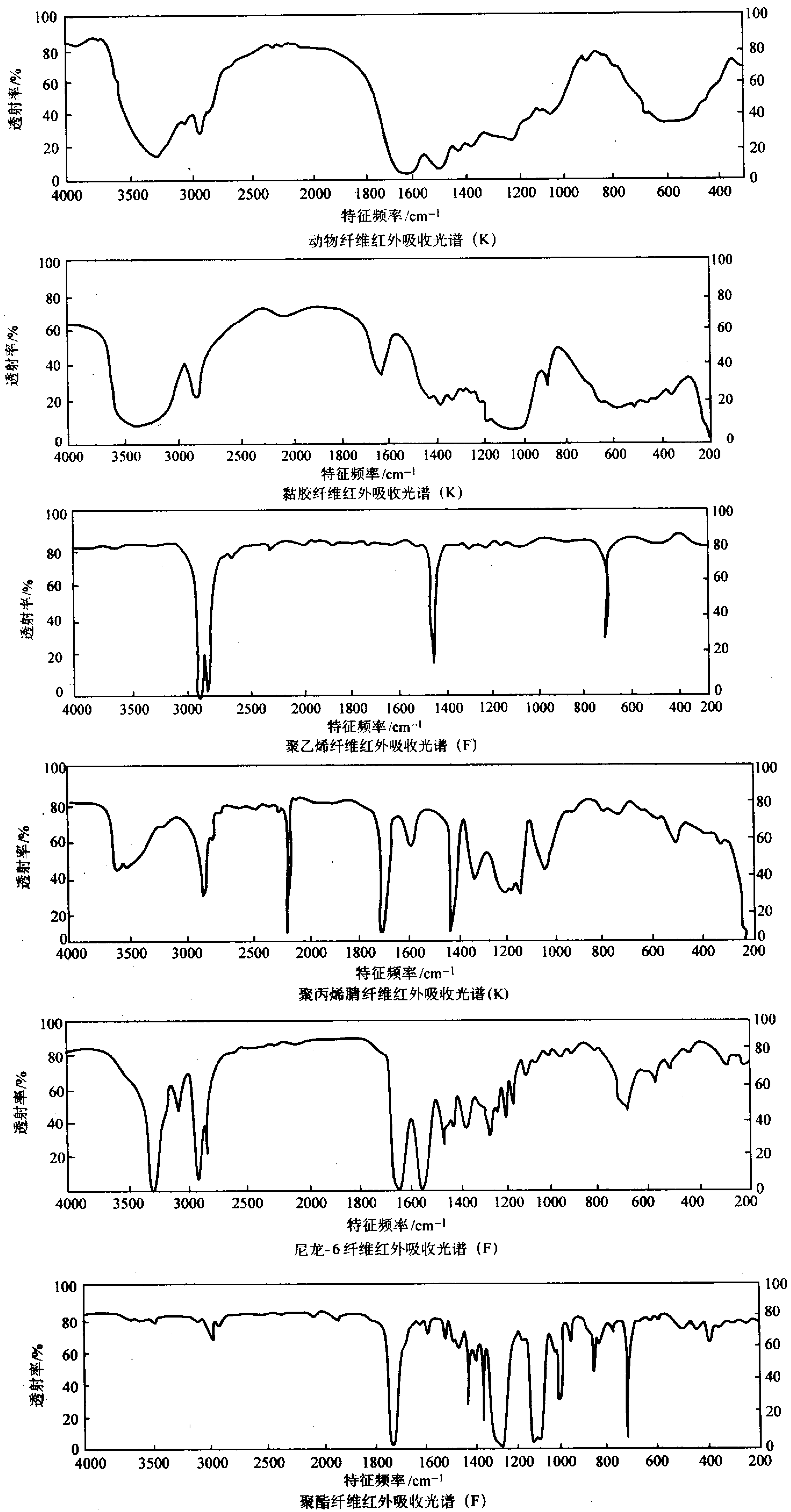


图 3.1-1 纤维红外吸收光谱



透射率/%
特征频率/cm⁻¹
动物纤维红外吸收光谱（K）
黏胶纤维红外吸收光谱（K）
聚乙烯纤维红外吸收光谱（F）
聚丙烯腈纤维红外吸收光谱(K)
尼龙-6纤维红外吸收光谱（F）
聚酯纤维红外吸收光谱（F）

续图 3.1-1

1.2 X射线衍射法

对于大多数无机与有机结晶，其晶面间距 $d < 1.5$ nm，因此，当用 CuKα 作为X射线源时，$\lambda_{CuK\alpha} \approx 0.15$ nm，按布拉格公式可算得相应的衍射角 2θ 为 5°53′，所以习惯上把 2θ 从 5°～180°的衍射称为宽角X射线衍射（WAXD），而把 $2\theta < 5°$的散射称为小角X射线散射（SAXS）。宽角衍射在高聚物的结构研究中有着非常广泛的应用，可以用它来进行相分析，测定结晶度，结晶的择优取向，大分子的微结构，包括晶胞参数，空间群，分子的构型、构象，立体规整度等，以及晶粒度与晶格畸变等。

纤维结构的两相模型的提出最初就曾借助于X射线衍射实验。对纤维性能有重要意义的各种超分子结构参数也是用X射线衍射法测定的。本节将介绍几种测定纤维的超分子结构参数（结晶度、晶粒尺寸及晶区取向）的方法。此类结构参数对于纤维的热历史和受力历史非常敏感，与纤维的各种性能密切相关。因此，测定纤维的这些结构参数是非常必要的。

1.2.1 结晶度测定

按照两相模型，纤维是由晶区与非晶区组成的。当X射线照射到纤维样品上时，晶区将产生一系列独立的衍射环或弧，非晶区则产生弥散的晕圈。而纤维中晶区与非晶区的质量含量分别与其相应的X射线衍射强度成正比例。在实验中获得的纤维样品的X射线衍射的强度曲线是晶区与非晶区的贡献叠加在一起形成的。因此，如何将这两部分贡献分开，就成为测定结晶度的关键。

图3.1-2中的实线为PET纤维的X射线衍射曲线，点线为PET卷绕丝的X射线衍射曲线。假设样品中非晶区X射线衍射曲线的形状与卷绕丝完全一样，样品的衍射曲线上 $2\theta \leqslant 14°$处只有非晶区的贡献。则将图中点线上各处的强度值以同样的倍数降低，使其 $2\theta \leqslant 14°$部分与实线重合，于是得到了图中的虚线。虚线以下的面积就代表样品中非晶区对衍射强度的贡献，用 S_A 表示。而实线与虚线之间的面积 S_C 就代表样品中晶区对衍射强度的贡献。结晶度 X_C 即可由下式算出：

$$X_C = \frac{S_C}{S_C + S_A} \times 100\% \tag{3.1-1}$$

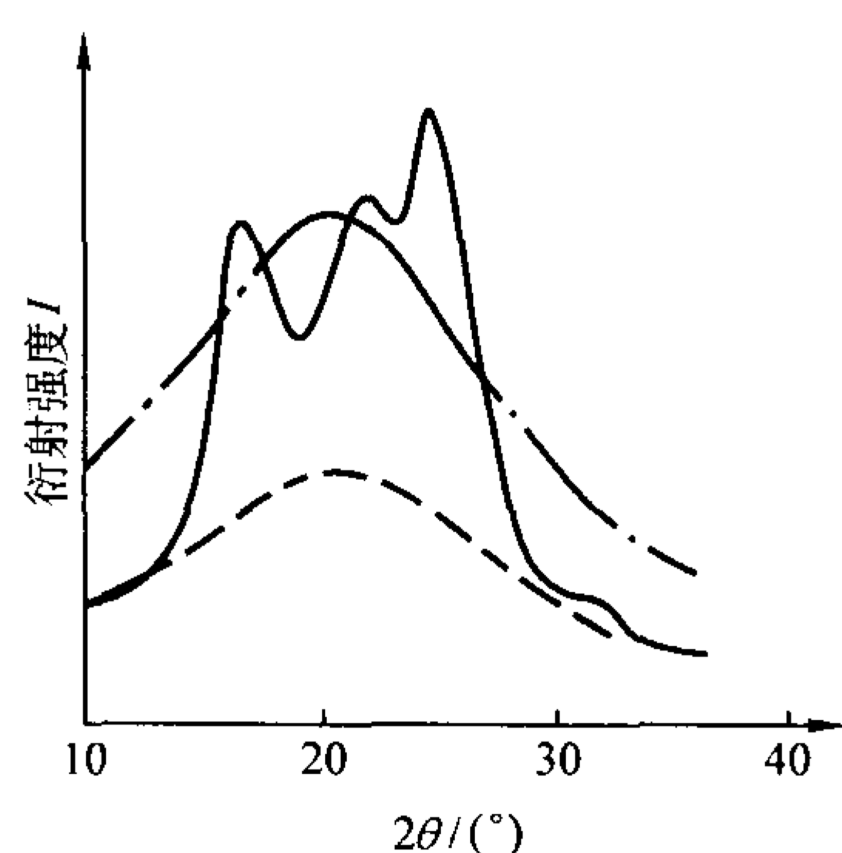


图3.1-2 结晶度测定示意图

1.2.2 晶粒尺寸测定

纤维样品的晶区X射线衍射峰都比较宽。使得衍射峰变宽的因素主要有三个：仪器本身的物理和几何因素造成的衍射峰宽化；样品内晶粒尺寸过小；晶区内晶格畸变。适当选择实验条件可使仪器宽化降到最低程度。当与整个宽化相比，仪器宽化很小时，在初等处理方法中可以将它忽略不计。有时还可以做进一步简化，不考虑晶格畸变对衍射峰宽化的贡献。此时只需扣除背景等最必要的校正后，即可直接由衍射峰的宽度按照谢乐（Scherrer）公式计算出晶粒尺寸：

$$L = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3.1-2}$$

式中，β 为 hkl 衍射的半高宽，rad；λ 为所用X射线的波长，10^{-1}nm；θ 为 hkl 衍射的布拉格（Bragg）角；L 为 hkl 晶面法线方向上晶粒的平均尺寸，10^{-1}nm。

1.2.3 晶区取向因子测定

纤维中晶粒的取向因子通常可用赫尔曼取向函数表示：

$$f_c = \frac{1}{2}[3\langle\cos^2\Phi\rangle - 1] \tag{3.1-3}$$

式中，Φ 为晶粒的 c 轴与纤维轴的交角；尖括号表示对所有晶粒取平均；$\langle\cos^2\Phi\rangle$ 是根据样品〔001〕类型衍射的衍射弧线上强度分布的情况确定的。在很多情况下，〔001〕型衍射不易得到，或者强度过低。往往可用接近于〔001〕型衍射代替，经适当校正也可以得到 f_c。对于PET纤维，利用〔$\bar{1}$05〕面衍射的数据求其 f_c 最方便。

在X射线衍射仪上用透射方法收集PET纤维〔$\bar{1}$05〕衍射在方位角方向上的强度分布 $I(\Psi)$，再用下式算出 $\langle\cos^2\Psi\rangle$：

$$\langle\cos^2\Psi\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\Psi)\cos^2\Psi\sin\Psi\,\mathrm{d}\Psi}{\int_0^{\pi/2} I(\Psi)\sin\Psi\,\mathrm{d}\Psi} \tag{3.1-4}$$

由于晶面〔105〕的法线方向与 c 轴的夹角为 ρ（10°），$\langle\cos^2\Psi\rangle$ 尚需经下式校正：

$$\langle\cos^2\Phi\rangle = \frac{\cos^2\Psi}{\cos^2\rho} \tag{3.1-5}$$

然后再用式（3.1-3）计算取向因子 f_c。

1.3 纤维双折射率的测定

1.3.1 原理

纤维的取向度是指大分子链对纤维轴的平行程度。结晶性聚合物经纺丝、拉伸，使纤维中的大分子链沿着纤维轴方向有一定程度的取向，同时结晶度增加，伸长率降低，从而提高纤维的强度和模量。因此，测定纤维取向度具有现实意义。

取向度的值是指大分子链对纤维轴的平均倾斜度。若纤维完全取向，则该倾斜角为零，若完全无取向，则倾斜角为54°44′，因大分子链和纤维轴的相平行、相垂直以及处于各种不同的中间位置，此时在数量上都是相等的。测定纤维取向度的方法主要有：X衍射法、二色性法（包括可见光和红外光）、双折射法、声速法、偏振荧光法等。其中双折射法是最常用而快速的方法。

“双折射”是纤维对光线折射的各向异性。当一条普通光线进入纤维后，会产生两条折射光，一条称为寻常光——o光，振动方向和纤维轴垂直，折射率为 $n_\perp$；一条称为非常光——e光，振动方向和纤维轴平行，折射率为 $n_{/\!/}$。e光和o光折射率之差 $\Delta n = n_{/\!/} - n_\perp$，称为该纤维的双折射。

令 f 为纤维的取向度函数，则

$$f = \frac{n_{/\!/} - n_\perp}{n^\circ_{/\!/} - n^\circ_\perp} \times \frac{\rho_{晶}}{\rho} \tag{3.1-6}$$

式中，$n^\circ_{/\!/}$ 和 $n^\circ_\perp$ 是指理想取向纤维的双折射；$\rho_{晶}$ 表示纤维的结晶态密度；ρ 表示纤维的取向态密度。由此可见，双折射的值和取向度（以 f 表征）成正比。

双折射测定的方法较多，常用的方法有“浸没法”（贝克法）和“光程差法”（贝瑞克补偿器法、色那蒙补偿器法等）。浸没法可用于测定各种横截面纤维的表层双折射；光程差法只能测圆形横截面的纤维，但速度快，精确度高。

浸没法测定纤维双折射，对浸油的要求是：沸点高，不易挥发，不易分解，不与纤维或玻璃发生化学变化，折射率较稳定。由于较高折射率的浸油易受温度、湿度的影响而改变折射率，所以测定较高折射率的纤维的浸油难以选择。

纤维是一种固体物质，固体的折射率不易直接测定，可用浸没法测得。即配好一套折射率不同的液体，当固体物质浸入与它相同折射率的液体介质时，固体与液体之间的界面在偏光显微镜下就消失了，当固体与液体介质的折射率不同时，在偏光显微镜下可观察到固体与液体之间的界面有一条明亮的光带（称为贝克线）。利用这一特点，可以在偏光显微镜下找到与固体折射率相同的浸液，该浸液的折射率就是固体的折射率。

贝克线产生的原因是当偏振光透过浸在浸液中的晶体边缘时，晶体对于这些光线的作用如同棱镜一样。如果晶体的折射率大于浸液，光线通过晶体的边缘时向晶体一边倾斜，自晶体边缘倾斜的光线和通过晶体中部未发生倾斜的光线，在晶体上部相交，使得晶体边缘靠近晶体（折射率高的）的一侧光被增强了，而晶体边缘本身光却变弱，可以清楚地看到晶体的黑暗边缘以及一条亮线（贝克线）。贝克线的移动有一定规律：当镜筒上移时，贝克线总是向折射率较高的介质移动；当镜筒向下移动时，贝克线总是向折射率较低的介质移动。由贝克线的变化方向来调整浸液的折射率高低，直至贝克线消失，浸液与纤维的折射率相同。由于浸液的折射率是已知的，故可得出纤维的折射率。

1.3.2　测试

1）偏振光显微镜中心校正　旋转载物台90°，观察试样位置是否变动，如有变动应调节物镜的镜筒上方的中心校正螺丝。

2）起偏振片的振动面校正　纤维放置位置应使起偏振片的振动面与十字线中任一线一致、检偏振片与起偏振片成正交时视野最黑暗，说明起偏振片、检偏振片的振动面与目镜十字线中任一线一致，反之需进行校正。浸没法测双折射时在校好起偏振片方向（与十字线之一平行）后，将检偏振片移去。

3）将单根纤维放在载玻片上，加上一滴浸油（一系列浸油，每种油的折射率递差0.01），盖上盖玻片，放置载物台上。先用80~100倍显微镜观察，找到纤维，并转动载物台再用400~500倍显微镜观察。

4）调节焦距，同时进行观察，如果纤维与浸液的折射率不同，则在纤维两边缘会出现两条明亮的光带（贝克线），当镜筒上移时，贝克线向折射率较高的介质移动；当镜筒向下移动时，贝克线向折射率较低的介质移动。由贝克线的变化方向来调整浸液的折射率的高低直至贝克线消失，此时浸液与纤维的折射率相同。因此得出纤维的折射率。

5）转动载物台90°，用上述方法同时求出纤维的折射率 $n_{/\!/}$ 和 $n_{\perp}$（折射率数值，精确到小数点后三位），纤维的双折射率 $\Delta n = n_{/\!/} - n_{\perp}$。

各种纤维的折射率见表3.1-2。

表3.1-2　各种纤维的折射率[(20±2)℃，R.H.65%±2%]

纤维名称	平行折射率 $n_{/\!/}$	垂直折射率 $n_{\perp}$	双折射率 $\Delta n = n_{/\!/} - n_{\perp}$
棉	1.576	1.526	0.050
麻	1.568~1.588	1.526	0.042~0.062
桑蚕丝	1.591	1.538	0.053
柞蚕丝	1.572	1.528	0.044
羊毛	1.549	1.541	0.008
普通黏胶纤维	1.540	1.510	0.030
富强纤维	1.551	1.510	0.041
铜氨纤维	1.552	1.521	0.031
醋酯纤维	1.478	1.473	0.005
聚酯纤维	1.725	1.537	0.188
聚丙烯腈纤维	1.510~1.516	1.510~1.516	0.000
变性聚丙烯腈纤维	1.535	1.532	0.003
聚酰胺纤维	1.573	1.521	0.052
聚乙烯醇缩甲醛纤维	1.547	1.522	0.025
聚氯乙烯纤维	1.548	1.527	0.021
聚乙烯纤维	1.570	1.522	0.048
聚丙烯纤维	1.523	1.491	0.032
酚醛纤维	1.643	1.630	0.013
玻璃纤维	1.547	1.547	0.000
木棉纤维	1.528	1.528	0.000

1.4　电子显微镜扫描分析法

电子显微镜是观察纤维微结构和亚微观结构的重要工具。扫描电子显微镜可以观察纤维的各级微观结构的层次、尺寸及形态等。

扫描电子显微镜是20世纪30年代中期发展起来的一种新型电镜，是一种多功能的电子显微分析仪器。能接收和分析电子与样品相互作用后产生的大部分信息。如背散射电子、二次电子发射、透射电子、衍射电子、特征X射线、阴极发光等。因此，不但可以用于纤维形貌的观察，而且可以进行微区成分分析。扫描电镜还具有分辨率高（10 nm左右）、制样方便、成像立体感强和视场大等优点，因此，在科研和各个工业领域得到广泛应用。

与透射电镜相比，扫描电镜样品制备方便是突出的优点。它对样品的厚度无苛刻的要求。导体样品一般不需要任何处理就可以进行观察。非导体纤维样品也只需在表面真空镀金或银后进行观察。纤维样品在电子束作用下，特别是进行高倍数观察时，也可能出现熔融或分解现象，需要进行样品复型。由于对复型膜厚度无要求，因此，制作过程简便。

扫描电镜的上述优点，使其在聚合物形态和纤维横断面形态研究中的应用越来越广泛。目前，主要用于研究聚合物及纤维的表面、横断面形貌及结构，增强高分子材料中填料在聚合物中的分布、形状及黏结情况等等。

STM-1型台式电子扫描电镜具有接收二次电子和背散射电子成像的功能。

“二次电子”是入射到样品内的电子在透射和散射过程中，与原子的外层电子进行能量交换后，被轰击射出的初级电子，它是从试样表面很薄的一个区域约（5 nm）内激发出来的。二次电子的发射与样品表面的物化性状有关，被用来研究样品的表面形貌。二次电子的分辨率很高，一般可达5~10 nm，是扫描电镜应用的主要电子信息。

“背散射电子”是入射电子与试样原子的外层电子或原子核连续碰撞，发生弹性散射后重新从试样表面逸出的电子。它主要反映试样表面较深入（10 nm~1 μm）的情况，但分辨率较低（50~100 nm）。

扫描电镜的工作原理是带有一定能量的电子，经过第一、第二两个电磁透镜会聚，再经末级透镜（物镜）聚焦，成为一束很细的电子束（称为电子探针或一次电子）。在第二聚光镜和物镜之间有一组扫描线圈，控制电子探针在试样表面进行扫描，引起一系列的二次电子发射。这些二次电子

信号被探测器依次接收，经信号放大处理系统（视频放大器）输入到显像管的控制栅极上调制显像管的亮度。由于显像管的偏转线圈和镜筒中的扫描线圈的扫描电流由同一扫描发生器严格控制同步，所以在显像管的屏幕上就可以得到与样品表面形貌相应的图像。

2 性能表征与检测方法

2.1 线密度

纤维的直径纤细，仅有数十微米甚至数微米，很多纤维的横截面并非是圆形，直径不易测量。最常采用的表示纤维和纱线粗细程度的指标为线密度。

短纤维线密度测定是在试验用标准大气条件下，从伸直的纤维束上切取一定长度的纤维束测定该段纤维束的质量和根数，计算线密度的平均值。长丝线密度测定是在规定的条件下，测定试样的长度和质量，由此计算得到线密度的平均值。

线密度的指标有三种。

(1) 公支——定重制

单位质量（以克计）的纤维所具有的长度（以米计）称为公支（支数）。例如重 1 g 的纤维长 150 m，称为 150 支，长 36 m 称为 36 支。

$$N_m = L/G \tag{3.1-7}$$

式中，N_m 为公支；L 为纤维的长度，m；G 为纤维的质量，g。

对同一种纤维而言，支数越高，表示纤维越细，支数越低，表示纤维越粗。但对于密度不同的纤维，则其粗细就不能用支数来直接比较。

(2) 旦——定长制

9 000 m 长的纤维所具有的质量（以克计）称为"旦"(den)。对于同一种纤维来说（即纤维的密度为一定时），旦数越大，则纤维越粗。

$$D_n = 9\,000\frac{G}{L} = \frac{9\,000}{N_m} \tag{3.1-8}$$

式中，D_n 为旦数；G 为纤维质量，g；L 为纤维长度，m。

上述两种表示纤维细度的单位，数值概念恰恰相反：纤维越细，支数就越大，而旦数则越小。由此可见，支数所表示的是纤维的细度，而旦数所表示的是纤维的粗度。

(3) 特或分特

1 000 m 长纤维质量的克数称为特（tex）；1 000 m 长纤维的质量以分克（1/10 g）计则称为分特（dtex）。特或分特、公支和旦的换算关系为：

$$旦 \times 公支 = 9\,000 \tag{3.1-9}$$

$$特 \times 公支 = 1\,000 \tag{3.1-10}$$

$$旦 = 1/9 \times 特 \tag{3.1-11}$$

$$分特 = 1/10 \times 特 \tag{3.1-12}$$

2.2 力学性能

2.2.1 断裂强度

拉伸试验中纤维试样拉伸至断裂时所承受的最大负荷与纤维的线密度之比称为断裂强度，单位通常为牛顿/特（N/tex）或厘牛/分特（cN/dtex）。对于超高强度超高模量丝束有时也用 MPa 或 GPa 表示。

2.2.2 钩接强度与打结强度

为了模仿纺织品中纤维的受力情况，尤其是用于针织物的纤维处于钩接的状态，常常检测纤维的钩接强度。钩接强度是指将两根纤维相互钩接套成环形进行拉伸试验，拉伸至断裂时测得的强度，单位为厘牛/分特（cN/dtex）。

2.2.3 断裂伸长率

纤维与其他材料一样，力和变形总是同时存在同时发生。在拉力作用下，纤维被拉伸至断裂时的伸长量（ΔL）称为断裂伸长，用毫米表示；断裂伸长对拉伸前长度（L）的百分率称为断裂伸长率，用 ε（%）表示。

$$\varepsilon = \Delta L/L \times 100\% \tag{3.1-13}$$

2.2.4 纤维的应力-应变曲线分析

上述强度指标是常用指标，其中断裂强度和断裂伸长率仅表达断裂时的特征，不能充分反映纤维在受力全过程中表现的特征，如纤维的初始模量、屈服点、屈服后模量和断裂功等一系列重要的力学性能指标。因此，也应考虑纤维在拉伸全过程中的负荷与伸长的变化。

(1) 负荷-伸长曲线与应力-应变曲线

具有自动记录仪的纤维强力仪可以作出纤维拉伸到断裂全过程中纤维试样承受负荷与伸长的变化曲线，称为负荷-伸长曲线（见图 3.1-3）。实际测试时负荷－伸长曲线是随纤维试样的粗细、夹持长度的长短而变化。为了便于对各种纤维的拉伸性能进行比较，通常根据负荷-伸长曲线测得的结果，将负荷除以纤维线密度，即断裂强度作为纵坐标，将伸长除以纤维试样的夹持长度即伸长率作为横坐标，由此所得的曲线称为应力－应变曲线（见图 3.1-4）。

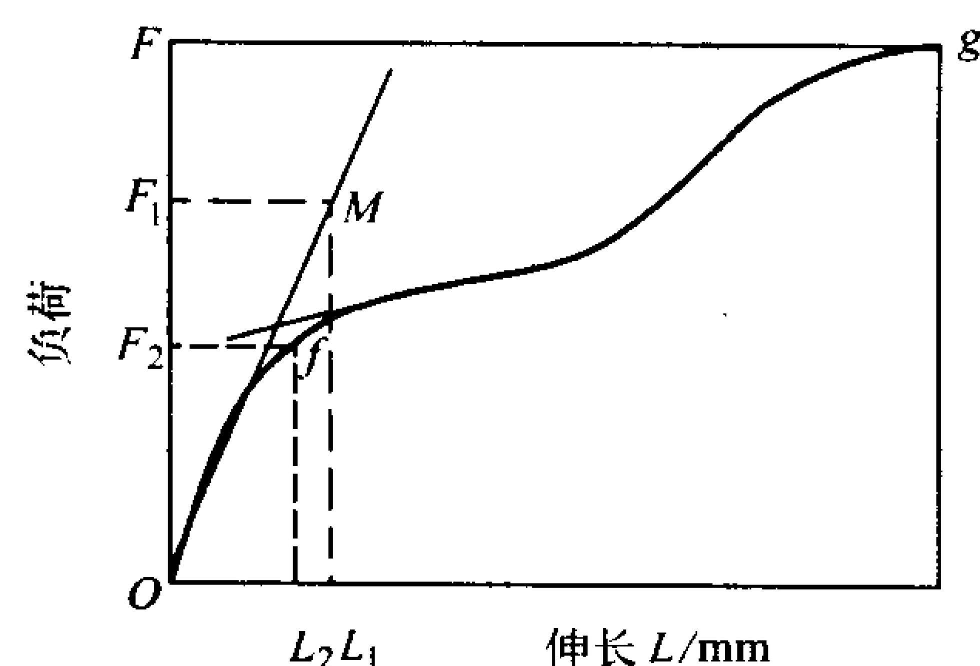


图 3.1-3 负荷-伸长曲线

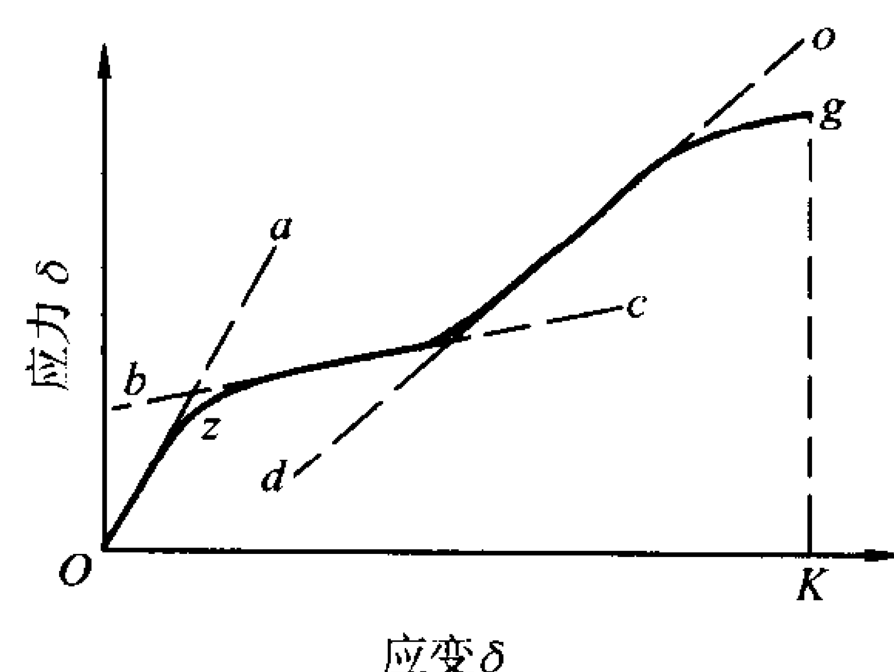


图 3.1-4 典型的应力-应变曲线

(2) 初始模量

模量是材料抵抗外力作用下形变能力的量度。纤维的初始模量为纤维受拉伸时，当伸长量为原长的 1% 时所需的应力，即应力-应变曲线或负荷-伸长曲线起始一段直线部分的斜率（$\tan\alpha$），其值在图 3.1-4 中以 Oa 线的斜率表示，其单位为厘牛/分特（cN/dtex）或厘牛/特（cN/tex）。初始模量在负荷-伸长曲线上的求法：如图 3.1-3 所示，在所得的负荷-伸长曲线起始段上作切线 OM，在其上任取一点 M，从其对应的强力 OF_1 和伸长 OL_1 计算初始模量（E）。

$$E = \frac{OF_1\ 对应的强力/试样线密度}{OL_1\ 对应的伸长/试样长度} \tag{3.1-14}$$

(3) 10% 定伸长的对应强力

当两种纤维混纺时其性能接近，纺纱能够顺利进行。若一种纤维的断裂伸长为 8%～10%，断裂强力约 4 cN，而另一种纤维在伸长 10% 的强力低于 4 cN 时，在外力作用下，

抗张强力主要由其中一种纤维承受，混纺纱线强力低，易断头，成纱品质指标低，因此需要测定 10%定伸长时的对应强力。测定时将纤维拉伸至 10%定伸长，读得其负荷值；也可在负荷-伸长曲线上由 10%伸长处求得其相应负荷值。

(4) 屈服点

在典型的应力-应变曲线上自原点出发，最初的线段近似直线，斜率较大，随后进入延伸性能突然变得较大的一个区域，斜率急剧变小，在这两个区域之间往往有一个转折点，即为屈服点。由屈服点的位置可以得到屈服强度和屈服伸长率。纤维在屈服点以前产生的形变主要是可以恢复的弹性形变，在屈服点以后的形变中有不可恢复的塑性形变。所以在其他指标一定的情况下，屈服点高的纤维不易产生塑性变形。特别是屈服伸长率高的纤维，拉伸弹性比较好，其织物的尺寸稳定性较好。

屈服点的求法有以下三种，如图 3.1-5 所示。

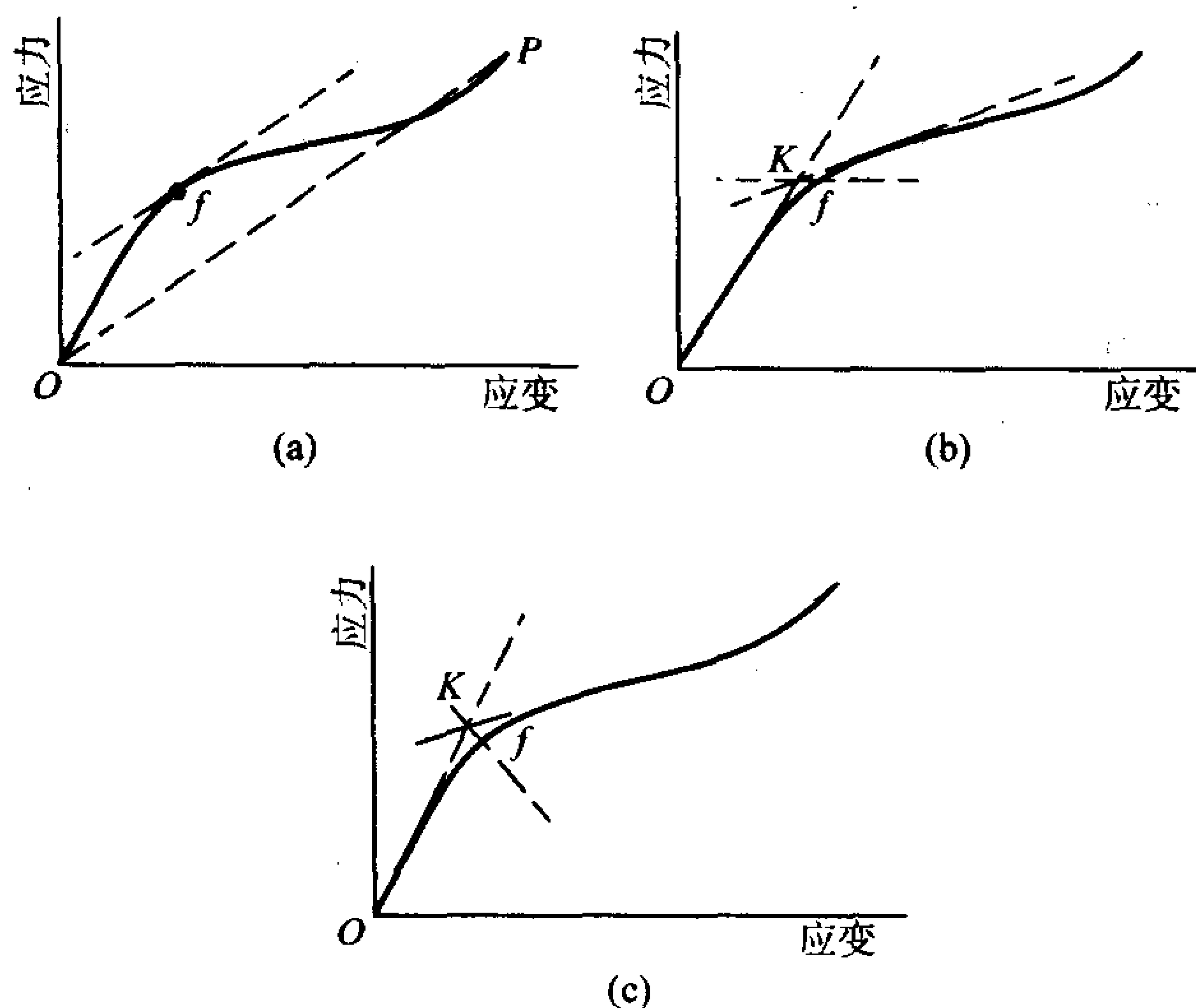


图 3.1-5　屈服点的求法

1) 作原点与断裂点的连线 OP，平行于 OP 作应力-应变曲线的切线，切点 f 即为屈服点。

2) 作应力-应变曲线转折点前后两个区域的切线，两切线相交于 K 点，过 K 点作一直线与横轴平行，交曲线于 f 点，即为屈服点。

3) 作应力-应变曲线转折点前后两个区域的切线，相交于 K 点，从 K 点作交角的平分线，此平分线交曲线于 f 点，即为屈服点。

(5) 断裂功

外力对纤维所作的总功，即纤维受拉伸至断裂时所吸收的总能量，用负荷-伸长曲线下面所包含的面积表示，单位为 cN·cm。为了对各种线密度和原始长度不同的纤维做相互比较，又常采用断裂比功来表示：

$$\text{断裂比功} = \frac{\text{断裂功}}{\text{试样线密度} \times \text{试样长度}} \tag{3.1-15}$$

断裂比功的单位常用 N/tex、cN/dtex 来表示。断裂比功是纤维韧度的量度。断裂比功大，表明纤维断裂时所需的能量大。它可以用来衡量纤维及其织物承受冲击的能力。断裂比功在某种意义上，尚能较全面地反映纺织品的使用性能。

(6) 细颈应力

某些纤维的应力-应变曲线图，过了屈服点 f 后增加少量应力就会出现较大的应变（细颈），此时应力-应变曲线上出现一段水平线即 bc 段（见图 3.1-6），在线段上取一点 e（平均高度值），其相应的应力称为细颈应力。

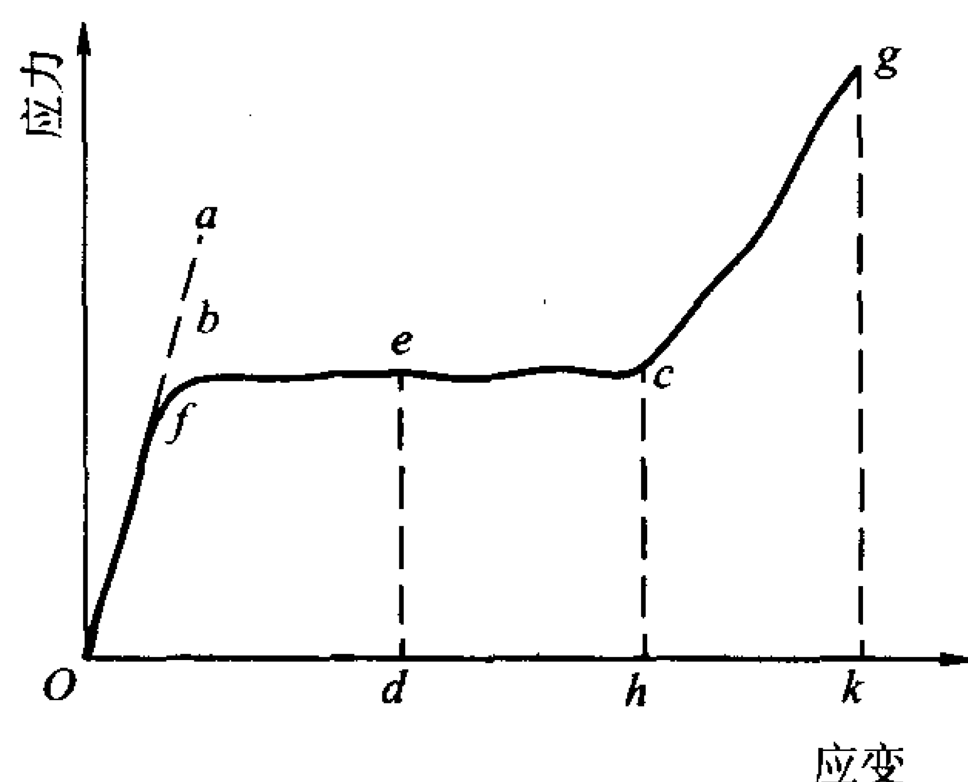


图 3.1-6　涤纶初生纤维的应力-应变曲线

2.2.5　短纤维断裂强力及断裂伸长测试

单根纤维试样以规定名义隔距长度和拉伸速度在等速伸长型强伸仪上拉伸至断裂，得出断裂强力和断裂伸长值。由断裂强力和线密度计算出断裂强度，由拉伸曲线或专门的测试装置得出定伸长负荷值。计算结果如下。

1) 平均断裂强力

$$F = \frac{\sum F_i}{n} \tag{3.1-16}$$

式中，F_i 为断裂强力测试值，cN；n 为测试根数；F 为平均断裂强力，cN。

2) 平均断裂强度

$$\sigma_t = \frac{F}{T_t} \tag{3.1-17}$$

式中，F 为平均断裂强力，cN；T_t 为实测线密度，dtex；σ_t 为平均断裂强度，cN/dtex。

3) 平均断裂伸长率

$$\varepsilon = \frac{\sum \varepsilon_i}{n} \tag{3.1-18}$$

式中，ε_i 为断裂伸长率测试值，%；n 为测试根数；ε 为平均断裂伸长率，%。

4) 断裂强力和断裂伸长的标准差及变异系数

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{3.1-19}$$

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \tag{3.1-20}$$

式中，S 为标准差；x_i 为各次测试数值；$\bar{x}$ 全部测试值的平均值；n 为测试根数；CV 为变异系数，%。

湿断裂强力和湿断裂伸长的测定方法与干断裂强力和干断裂伸长的测试方法一样，区别在于纤维浸入在 (20±2)℃ 的蒸馏水或去离子水中，水中加入非离子活性剂的浓度最大不超过 0.1%，将试样全部浸没 2 min，并在浸没状态下测定。

2.2.6　钩接断裂强度测试

测试条件与干断裂强度和干断裂伸长测试方法一样，试样的准备是将两根纤维按图 3.1-7 所示形状相互钩接，其上端用镊子夹持，下端用张力钳夹持，将已钩接好的纤维放置在夹持器中，钩接处为夹持长度的 1/2 处，纤维两端的距离约2 mm。然后进行拉伸试验，并记录试样断裂时的负荷值。在钩接处以外断裂者不计，钩接断裂强力、钩接断裂强度计算按 GB/T 14337—1993 有关要求计算。

2.2.7　打结断裂强度测试

从待测试样中随机取出一根纤维，用镊子打成如图 3.1-8 所示的小结，小结应在夹持长度的 1/2 处，然后进行拉伸试验，得出试样断裂时的负荷值。

计算平均打结断裂强力、打结断裂强度时按 GB/T 14337—1993 有关要求计算。

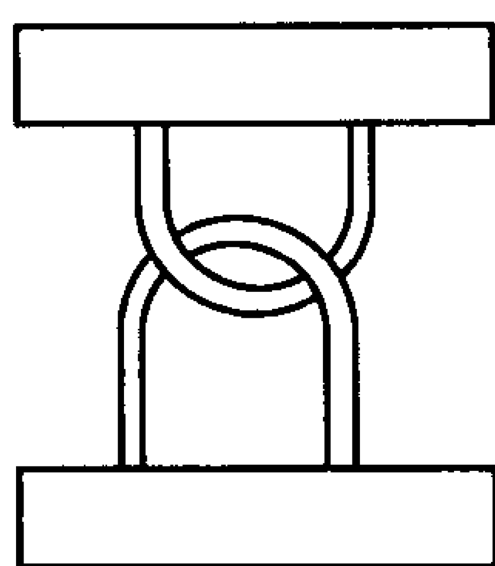


图3.1-7　钩接断裂强力试验

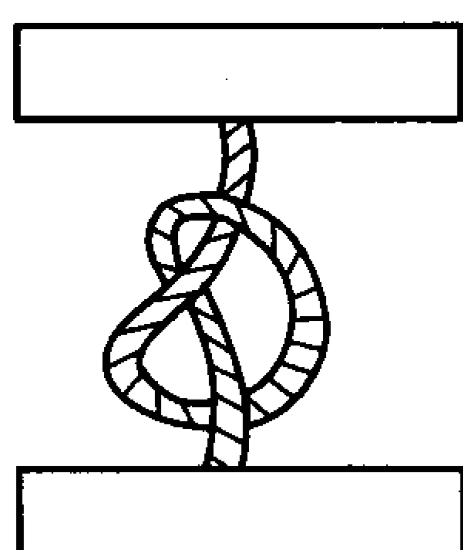


图3.1-8　打结断裂强力试验

2.2.8　长丝和变形丝的断裂强力及断裂伸长率测试

1）测试方法　在规定条件下用强伸仪拉伸试样，直至断裂，得出断裂强力和伸长值，由断裂强力和线密度计算出断裂强度。纤维长丝主要是指纤维单丝、复丝、合股复丝的牵伸丝、预取向丝和变形丝，测试方法和条件按 GB/T 14344—1993 规定执行。

2）结果计算　纤维长丝的断裂强力、断裂强度、断裂伸长率、断裂强力和伸长的标准差及变异系数见式（3.1-16）~式（3.1-20）。

2.3　纤维弹性

纤维在纺织加工和使用中，会经常受到比断裂负荷小得多的反复拉伸作用，纤维承受多次加负荷与去负荷的循环作用会遭受破坏而断裂，这种现象称为疲劳，而疲劳性能与纤维的弹性密切相关。纤维弹性恢复高，耐疲劳性能好。耐疲劳和弹性变形能力高的纤维不易产生变形，它是决定纺织制品尺寸稳定性的一个重要因素。纤维的定伸长回弹率见表3.1-3。

表3.1-3　纤维（3%）的定伸长回弹率

纤维名称		回弹率/%	纤维名称		回弹率/%
黏胶纤维	短纤维	55~85	聚酯	短纤维	90~95
	长　丝	60~80		长　丝	95~100
维纶纤维	短纤维	70~85	聚氯乙烯	短纤维	70~85
	长　丝	70~90		长　丝	80~90
铜氨纤维	短纤维	55~60	聚丙烯短纤维和长丝		96~100
	长　丝	55~80	聚四氟乙烯纤维		80~100
醋酸纤维	短纤维	70~90	聚氨酯纤维		95~99（50%）
	长　丝	80~95	棉		74（2%）
聚酰胺-6	短纤维	95~100	毛		99(2%);63(20%)
	长　丝	98~100	丝		54~55
聚丙烯晴	短纤维	90~95	蛋白质纤维		96（2%）

纤维弹性测定的原理是当纤维被拉伸到一定长度后，维持一定时间，回复一定时间，再进行拉伸，将纤维所表现的特性绘制成定伸长特性曲线，通过曲线即可得到纤维的定伸长弹性性能指标。如图3.1-9所示是两个停顿时间可调的纤维定伸长弹性曲线。

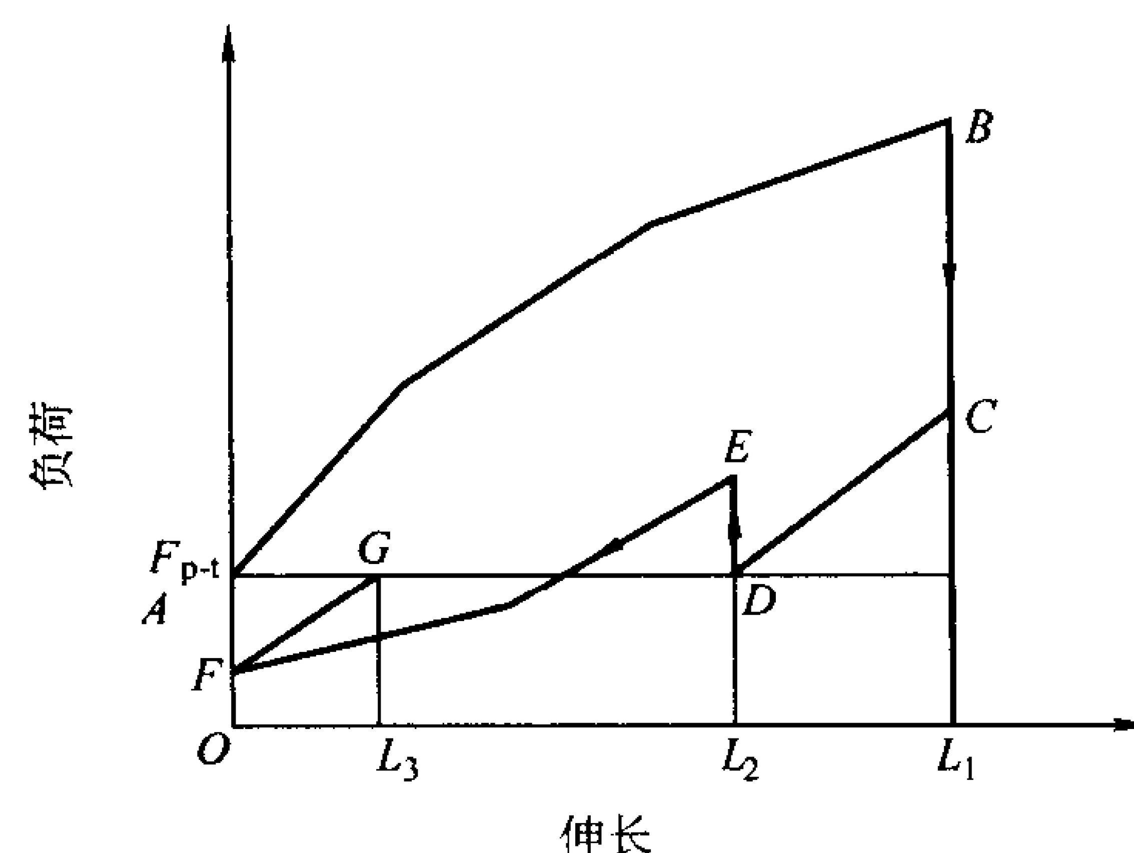


图3.1-9　两个停顿时间可调的纤维定伸长弹性曲线

曲线 *AB* 是纤维拉伸到定伸长 L_1 时的负荷-伸长曲线；直线 *BC* 是纤维保持在 L_1 伸长，经 T_1 时间后的负荷-伸长曲线；曲线 *CD* 是纤维应力减小到预加张力（F_{p-t}）时的负荷-伸长曲线；直线 *DE* 是纤维在应力下经 T_2 时间后的负荷-伸长曲线；曲线 *EF* 是下夹持器回到上限位（即试样原长度）时的负荷-伸长曲线；曲线 *FG* 是纤维被重新拉伸至预加张力时的负荷-伸长曲线。其中 L_1 为纤维的总伸长；L_2 为纤维的急弹性伸长；L_3 为纤维的塑性伸长。

采用多功能单纤维电子强力仪进行试验，仪器可打印并计算 L_1、L_2、L_3、L_4（总弹性 $L_4 = L_1 - L_3$）以及弹性功回复率 W_2/W_1（其中 W_2 为纤维回复时所做的功，W_1 为纤维拉伸到定伸长值时所做的功）。一组试验结束时，仪器自动计算并打印出 L_1、L_2、L_3、L_4 及 W_2/W_1 的统计值（*X*、*S* 及 *CV*）。

2.4　卷曲弹性

2.4.1　卷曲弹性指标

天然纤维一般都有自然的卷曲，使纤维之间有一定的摩擦力和抱合力。而化学纤维表面光滑，纤维的摩擦力小，抱合力差，造成纺织加工困难。所以，化学纤维在后加工时要用机械或化学的方法，使纤维具有一定的卷曲。化学纤维加卷曲的目的是为了满足纺织加工工艺的要求。卷曲可以提高纤维的可纺性，还可以提高纤维的弹性，使手感柔软，突出织物的风格，同时对织物的抗皱性、保暖性以及表面光泽的改善都有一定的作用。卷曲弹性的指标是纤维单位长度上的卷曲数、卷曲的深浅程度和卷曲的牢度等，通常由以下指标表征。

1）卷曲数　纤维单位长度（25 mm）内的卷曲个数。卷曲的个数影响纺纱的抱合力和摩擦因数，所以卷曲数是一个很重要的指标。卷曲的个数不能过多，但也不宜过少。卷曲的个数多，纤维间的摩擦力增加，静电干扰增加，牵伸困难。卷曲个数少，纤维间的抱合力降低，影响成纱的品质指标。两个相邻的波峰为一个卷曲，化学纤维的卷曲数一般为12~14个/25 mm。

2）卷曲率（卷曲度）　表示纤维卷曲程度的指标，即具有卷曲的纤维伸直长度（L_1）与卷曲长度（L_0）的差对伸直长度的百分率。这是一个与卷曲数和卷曲波深度有关的物理量。适当的卷曲率可以提高纤维的抱合力，提高纤维的可纺性能。但卷曲率不宜过大，否则会使纤维的内应力过分地集中在弯曲的顶点，使纤维的结构受到损伤，影响纤维的强

力和断裂伸长率。

3）卷曲弹性回复率　卷曲弹性回复率表示纤维受力后卷曲恢复的能力，是考核纤维卷曲牢度的指标。纤维的卷曲牢度很重要，在纺纱过程中，由于机器的分梳、牵伸等作用，纤维的卷曲会逐渐下降、伸直，影响纤维的可纺性。化学纤维的卷曲弹性回复率一般在70%～80%左右。

4）卷曲回复率　表示纤维的卷曲受力后的耐久程度，也是考核纤维卷曲牢度的指标之一。化学纤维的卷曲回复率一般在10%左右。

5）卷曲幅度　纤维卷曲幅度指相邻卷曲峰谷之间的垂直距离，即卷曲波形的深浅程度。

2.4.2 卷曲弹性指标测试

用纤维夹夹取一根纤维悬挂在卷曲弹性仪的天平横臂上，然后用镊子将纤维另一端置于下夹持器中（在松弛状态下，使纤维实际长度大于25 mm）。加轻负荷（0.001 8 CN/dtex）平衡后记下读数 L_0（精确至0.01 mm），读取25 mm内全部卷曲峰和卷曲谷数 J_A。加重负荷（维纶、丙纶、氯纶等为0.05 CN/dtex；涤纶、腈纶为0.075 CN/dtex）平衡后记下读数 L_1（精确至0.01 mm）。保持30 s后，去除全部负荷，恢复至预置夹持距离再保持2 min后，加轻负荷平衡后记下读数 L_2（精确至0.01 mm）。重复试验20次。结果计算如下。

1）卷曲数

$$J_n = \frac{J_A}{2 \times 2.5} \tag{3.1-21}$$

式中，J_n 为纤维的卷曲数，个/cm；J_A 为纤维在25 mm内全部卷曲峰和卷曲谷数。

2）卷曲率

$$J = \frac{L_1 - L_0}{L_1} \times 100 \tag{3.1-22}$$

式中，J 为纤维的卷曲率，%；L_0 为纤维在轻负荷下测得的长度，mm；L_1 为纤维在重负荷下测得的长度，mm。

3）卷曲回复率

$$J_w = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \tag{3.1-23}$$

式中，J_w 为纤维的卷曲回复率，%；L_2 为纤维在重负荷释放后，经2 min回复后，再在轻负荷下测得的长度，mm。

4）卷曲弹性率

$$J_d = \frac{L_1 - L_2}{L_1 - L_0} \times 100 \tag{3.1-24}$$

式中，J_d 为纤维的卷曲弹性率，%。

2.5 压缩弹性

纤维的压缩弹性是纤维抵抗压力及压缩后回弹的能力。因为纤维在加压过程中的变形也与纤维的拉伸近似，有急弹性、缓弹性和塑性三类，加压后再解除压力，纤维体积（或一定截面时的厚度）恢复率即表示纤维被压缩后的回弹性能。纤维的压缩弹性恢复率与纺织材料后加工工艺过程及服用性能如保暖性和透气性等有密切关系。压缩弹性恢复率大，纺织材料保持空隙的能力大，能储存较多的空气，故保暖性良好，透气性能也好。表示纤维压缩弹性的指标主要有压缩率及压缩回复率。测量高弹膨体、中空及各种异形纤维的体积压缩弹性具有一定的意义。

压缩弹性可用压缩弹性仪进行测试，最简单的测定方法是：将60 g松散状态均匀的纤维试样，放进150 mm×150 mm×300 mm箱内，加重负荷2 736 g，维持20 s，除重2 min后测定高度为 A，然后再加重负荷2 736 g放置1 h，测得高度为 B，除重30 s后测定高度为 C（除重后的读数可在纤维堆上压上一273 g轻负荷再进行读数）。此方法可测定纤维的膨松性（比容积）、压缩率和压缩回复率。

$$膨松性 = \frac{15 \times 15 \times A}{60} = 3.75A\ (\mathrm{cm^3/g}) \tag{3.1-25}$$

$$压缩率\ (\%) = \frac{A - B}{A} \times 100 \tag{3.1-26}$$

$$压缩回复率\ (\%) = \frac{c - b}{a - b} \times 100 \tag{3.1-27}$$

2.6 纤维摩擦因数

纤维在纺纱加工过程中，要经过机器的梳理、牵伸、加捻等过程。在整个工艺过程中都要引起纤维与纤维、纤维与金属、纤维与橡胶之间的摩擦，这些都涉及到纤维的摩擦因数、纤维摩擦因数的大小对整个纺织工艺过程是一个很重要的因素。摩擦因数影响纤维间的抱合力，影响纱线的品质指标。尤其是化学纤维摩擦因数的大小会影响其可纺性能，由摩擦因数的大小也可判断化纤油剂的质量及含油量。因此摩擦因数的测定很重要。

相互接触的物体在有压力的情况下接触面上发生的阻碍相对运动的力称作摩擦力，有静、动摩擦力两种。静摩擦力是相互接触的物体开始做相对运动时的摩擦力；动摩擦力是相互接触的物体做相对运动时的摩擦力。其相应的摩擦因数称为静摩擦因数 μ_s 和动摩擦因数 μ_d。

根据摩擦定律，摩擦力 F 与物体间的接触面积无关，静摩擦力一般大于动摩擦力，动摩擦力与滑动（运动）的速度无关，摩擦力 F 与垂直压力 N 成正比。摩擦力 F 与垂直压力 N 之比即为摩擦因数 μ。

$$F = \mu N \tag{3.1-28}$$

$$\mu = F/N \tag{3.1-29}$$

对纺织纤维来讲，纤维的摩擦因数影响纤维的性能。如静摩擦因数与动摩擦因数的差值与纤维的手感有关，与纺纱卷装的稳定性有关。静摩擦因数大，与动摩擦因数的差值也大，纤维的手感硬而发涩。静摩擦因数小，与动摩擦因数的差值也小，纤维的手感柔软。

由于纺织纤维的特殊结构，它不遵循压力与摩擦力成正比的关系。通过实验观察到，当垂直压力增加到一定的条件时，其摩擦系数会显著下降，遵循下列关系式：

$$\mu = a/N^{1-n} \tag{3.1-30}$$

式中，a、n 均为常数，a 值通常在1～3之间，n 值通常在0.6～1之间；N 为法向压力。

（1）摩擦因数的检验方法

摩擦因数的检验方法很多，对于纺织纤维一般常用斜面法和绞盘法两种方法。

1）斜面法　在一固定底面积的平面板上铺满纤维，再将一固定质量的滑块放置在平面板的一端。使用时，将平面板一端平稳抬起，以避免冲击。当滑块刚开始滑动时，平面仰角的正切就是该被测纤维的静摩擦因数。平面板上的纤维可以横铺、也可以纵铺。

$$静摩擦因数\ \mu_s = \tan\alpha \tag{3.1-31}$$

$$动摩擦因数\ \mu_d = \frac{2s}{gt^2\cos\alpha} \tag{3.1-32}$$

式中，α 为滑块开始滑动的仰角；s 为滑动距离；t 为滑行的时间；g 为重力加速度。

2）绞盘法　日本的罗得（Roder）摩擦因数仪和我国生产的Y151型摩擦因数仪都是属于绞盘法的测试仪器。纤维和纱线在辊轴上包围一定的角度 θ（包角 $\theta = \pi = 180°$），辊

轴跨一根纤维，一端加重物 T_1，另一端以 T_2 力牵引纤维，由于纤维与圆柱体表面存在摩擦力，所以 T_2 张力大于 T_1。根据欧拉定律，纤维在辊轴上的摩擦因数为：

$$\frac{T_2}{T_1}=e^{\mu\theta} \tag{3.1-33}$$

e为自然对数，经公式推导，其摩擦因数为：

$$\mu=\frac{\ln T_2-\ln T_1}{\theta} \tag{3.2-34}$$

纤维的静摩擦因数和动摩擦因数见表3.1-4。

表3.1-4 几种纤维的摩擦因数

纤维名称	静摩擦因数 μ_s	动摩擦因数 μ_d
涤纶	0.44～0.57	0.33～0.45
尼龙	0.30～0.36	0.22～0.28
黏胶纤维	0.22～0.28	0.19～0.24
维纶	0.35～0.40	0.30～0.34

2.7 静电特性及检测

大多数化学纤维分子链上的极性基团较少，吸湿性差，电绝缘性好，比电阻值一般很高，其电阻值依其高聚物极性的强弱而变化，一般在 10^7～10^{15}Ω之间，尤其是吸湿性低的涤纶、腈纶、氯纶等合成纤维，在一般大气条件下，质量比电阻高达 10^{13} Ω·g/cm² 以上。因此，在纺织加工过程中，由于纤维与纤维或纤维与机件间的密切接触和摩擦，造成电荷在物体表面转移，产生静电。带相同电荷的纤维之间相互排斥，带不同电荷的纤维与机件之间发生吸引，造成条子发毛，纱线毛羽增多，卷装成形不良，纤维粘缠机件，纱线断头增加，以及在布面上形成分散性条影等。衣服带静电后，大量吸附灰尘，易沾污。因此，静电干扰给纤维的生产和使用带来许多麻烦，影响加工的顺利进行，产品的质量和织物的服用性能等。静电现象严重时，静电压高达几千伏，会因放电产生火花，引起火灾，造成严重后果。

当两个绝缘体相互摩擦并分开时，介电系数较高的物体带正电荷，介电系数较低的物体带负电荷。这是19世纪末就已发现的规律，这个规律与许多试验结果是相符的。由试验所获得的各种纤维的静电电位序列见表3.1-5（试验条件是温度30℃和空气相对湿度33%）。当表中两种纤维发生摩擦时，排在表上方的纤维带正电荷，下方的带负电荷。

表3.1-5 纤维静电电位序列

正	羊毛
	尼龙
	黏胶纤维
	棉
	蚕丝
	醋酯纤维
	聚乙烯醇纤维
	涤纶
	腈纶
	氯纶
	腈氯纶
	偏氯纶
	聚乙烯纤维
	丙纶
负	氟纶

一般情况下，用电阻率值可以间接地反映纤维的静电效应，并用以下方法测定。

静电测试主要有直接测量法和间接测试法两种。直接测量法所用仪器有日本Honestometer（霍尼斯特静电仪）和YG342型感应式静电测试仪等。静电测定器采用回转工作台法，把试样放在转台上，由转台带动旋转，周期性地通过探头。对放电电极通以高压后产生电晕放电，试样被感应产生静电电压也周期性地感应到测试感应探头上，经阻抗变换器、衰减器、交流多级放大器、检波器来驱动指示仪表并记录。

采用定压法（2 800 V）在不同的相对湿度条件下，对几种纤维进行半衰期测定，其半衰期见表3.1-6。

表3.1-6 几种纤维的半衰期 s

纤维名称	相对湿度		
	35%	38%	55%
涤纶	200	80	34
尼龙	193	50	15
丝	70	42	11
毛	7	4.5	3

间接法测量比电阻也是考核纤维静电效应的一种方法，它是与静电半衰期有直接关系的物理量。静电效应不但取决于其产生的静电量，更取决于静电荷向外扩散的能力。静电衰减的速度快，即使产生的静电量大，其静电效应也不大；反之即使产生的静电量小，但因其衰减的速度慢，也会产生静电干扰。所以静电半衰期可以考核材料的静电效应。而决定静电衰减速度的主要因素是纤维材料的比电阻，其关系式为：

$$\tau=s_v s_0 \rho_v 8.86\times10^{12} \tag{3.1-35}$$

式中，τ 为静电荷半衰时间，s；s_v 为该纤维材料的介电常数；s_0 为空气的介电常数；ρ_v 为该材料的电阻率，Ω·cm。

比电阻的表示方法如下。

1）体积比电阻　材料的导电性能可用电阻率 ρ 表示。当在试样上加以直流电压 V 时，如果流过该试样的电流为 I，根据欧姆定律，则试样的电阻 R 为：

$$R=\frac{V}{I} \tag{3.1-36}$$

材料的电阻与其几何形状有关，即与试样的厚度 L 成正比，与其截面积 S 成反比，因此，材料的固有电阻特性可用电阻率表示为：

$$R=\frac{\rho_v L}{S} \tag{3.1-37}$$

或

$$\rho_v=\frac{RS}{L} \tag{3.1-38}$$

式中，比例常数 ρ_v 为电阻率、电阻系数或体积比电阻，Ω·cm。通常提到比电阻而没有特别注明时，就是指 ρ_v。显然，电阻率已不再与试样的几何尺寸有关，而只决定于材料的性质，故电阻率表征了材料的固有电阻特性。

2）质量比电阻　对于纤维等纺织材料，由于其横截面积或体积不易测得，故通常采用质量比电阻 ρ_m 表征。质量比电阻在数值上等于单位长度和单位质量下，纤维材料两端间的电阻值，单位为Ω·g/cm²。质量比电阻 ρ_m 与电阻率 ρ_v 两者之间的关系为：

$$\rho_m=\rho_v d \tag{3.1-39}$$

式中，d 为纤维密度，g/cm³。

3）表面比电阻　在某些情况下，纤维材料的导电是在表面进行的，而不通过其体积内部来实现，因此其固有电阻特性应为表面比电阻或表面电阻率，以 ρ_s 表示：

$$\rho_s = \frac{RW}{L} \quad (3.1\text{-}40)$$

式中，R 为放在材料表面上两个测定电极间的材料表面电阻，Ω；W 为试样宽度，cm；L 为两电极间的距离或试样的长度，cm。

2.8　纤维熔点

合成纤维在高温作用下，大分子间键接结构产生变化，有固态转变为液态的现象，通过目测和光电检测从外观形态的变化测出纤维的熔融温度即熔点。

从试样中取少量纤维放在两片玻璃片之间，置于熔点显微镜的电热板上，并调焦使纤维成像清晰。

升温速率约3~4℃/min，在此过程中仔细观察纤维成像变化，当发现玻璃片中的大多数纤维熔化时，记录这时的温度即为熔点。

若采用偏光显微镜，调节起、检偏振镜的偏振面相互垂直，使视野黑暗，放置试样使纤维的几何轴在直交的起偏振镜和检偏振镜间45°的位置上。熔融前纤维发亮，而其他部分黑暗，当纤维一旦开始熔化，亮点即消失，记录这时的温度即为熔点。

各种合成纤维的熔点见表3.1-7。

表3.1-7　各种合成纤维的熔点

纤维名称	熔点/℃	纤维名称	熔点/℃
二醋酯纤维	255~260	聚酯纤维	255~260
三醋酯纤维	280~300	聚丙烯腈纤维	不明显
维氯纶	200~231	聚氨基甲酸乙酯纤维	228~234
尼龙-6	215~224	聚乙烯纤维	130~138
尼龙-66	250~258	聚丙烯纤维	165~170
聚乙烯醇缩甲醛纤维	224~239	聚四氟乙烯纤维	329~333
聚氯乙烯纤维	202~210	腈氯纶	188

2.9　热收缩率检测

合成纤维是由线型高分子聚合物通过纺丝和后加工制成的。纤维在后加工过程中进行多次拉伸和热定形，具有一定的取向、结晶和无定形区，大分子间还有一定的内应力，当纤维遇干热和湿热时，纤维在大分子内应力的作用下，会改变原来大分子的取向和结晶状态，有序排列的分子链产生松弛，使纤维产生了不可逆的收缩，这种收缩称为纤维的热收缩。

各种合成纤维热收缩的温度和热收缩率不同，甚至同一种纤维，因加工工艺条件不同，其收缩率也有差异。在生产过程中，如果将热收缩率差异较大的化学纤维混纺和交织，在染整过程中，纱线收缩不一，致使布面产生色差、发皱和疵点等。合成纤维的热收缩性能，主要从湿热和干热两个方面考核（湿热收缩用热水，干热收缩用热空气）。由于合成纤维大分子结构的不同，各种纤维在沸水和热空气中的收缩率是不同的。对于具有一定吸湿性的纤维，其湿热收缩率远远大于干热收缩率（如尼龙）。对于吸湿性较低的纤维，其干热收缩率远远大于湿热收缩率（如涤纶）。如氯纶纤维在70℃水中就开始收缩，在100℃水中收缩大于50%。维纶在100℃水中收缩大于5%。因此，对于不同的纤维根据不同的后加工要求，选择相应的热处理温度、时间和相应的热收缩方法来考核热收缩性能。

纤维热收缩率的测定方法如下。在规定条件下用热处理介质（沸水或干热空气）处理试样，测量经热处理前后长度的变化。在一定的预加张力下，量取一定的长度 L_0，经湿热（100℃水中）或干热（180℃热空气）处理一定时间后，量取收缩后的长度 L_1，计算热收缩率：

$$热收缩率 = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\% \quad (3.1\text{-}41)$$

2.10　燃烧性能及其检测

纤维的燃烧性能与其自身的化学结构密切相关。为了减少火灾损失，提高人类环境安全水平。在许多情况下，无论是普通民用纤维，还是特种工业用纤维，都要求纤维不易燃烧。

纤维的燃烧行为主要由纤维被引燃的难易程度、纤维燃烧时火焰的传播速度和自熄程度等因素决定。有的纤维在空气中靠近火焰时，发生热分解，并释放出可燃性气体而燃烧，其燃烧热使纤维继续分解，进而纤维继续燃烧，该纤维属于易燃纤维或可燃纤维。有的纤维在接触火焰时发生热分解，产生不燃性气体捕获活性游离基；或纤维燃烧时表面形成覆盖层起隔绝作用，阻止氧气介入，阻止可燃性气体扩散。有的纤维燃烧时，当火源撤离后火焰自熄，该类纤维属于难燃纤维。芳香族杂环类纤维属于不燃纤维。

纤维及其制品的燃烧性能，通常用极限氧指数（Limiting Oxygen Index，LOI）表示。所谓极限氧指数是指试样在氧气和氮气的混合气体中，维持完全燃烧状态所需的最低氧气体积分数，可表示为：

$$LOI = O_2 的体积/(O_2 的体积 + N_2 的体积) \times 100\% \quad (3.1\text{-}42)$$

极限氧指数愈大，维持燃烧所需的氧气浓度愈高，即越难燃烧。空气中氧气的体积分数为21%，从理论上讲，纤维的极限氧指数只要超过21%，在空气中就有自熄作用。但是实际燃烧时，由于空气的对流等环境因素的影响，极限氧指数必须超过27%才能达到自熄。一般认为极限氧指数低于20%的纤维为易燃纤维，极限氧指数为20%~26%的纤维为可燃纤维，极限氧指数为27%~34%的纤维为难燃纤维，极限氧指数大于35%的纤维为不燃纤维。表3.1-8为各种纤维的极限氧指数及分类。

表3.1-8　各种纤维的极限氧指数及分类

纤维名称	极限氧指数/%	纤维分类
腈纶	18.2	易燃纤维
三醋酯纤维	18.4	
醋酯纤维	18.6	
丙纶	18.6	
维纶	19.7	
黏胶	19.7	
棉纤维	20.1	可燃纤维
尼龙	20.1	
涤纶	20.6	
蚕丝	23~24	
羊毛	25.2	
改性腈纶	26.7	难燃纤维
诺曼克丝	28.2	
PPTA	28~33	
PPS	35~39	不燃纤维
氯纶	37.1	
PBI	38~43	
偏氯纶	45~48	
PBO	66~69	
氟纶	95	

纤维素纤维及其织物通常可由含磷、氮和溴的化合物赋予其耐久阻燃性，这几种阻燃元素合用，具有协同作用。采用磷酸与尿素的混合物阻燃，其用量比单一的磷酸或尿素少，且效果较好。一般进行阻燃处理后的棉织物，其极限氧指数 > 30%。

合成纤维的燃烧性较天然纤维低，合成纤维离开火源后，熔滴而不传播火焰。合成纤维的阻燃有三种方法：一是将阻燃剂粒料加入高聚物进行共混纺丝制成阻燃纤维；二是高聚物本身的化学改性，例如共聚或接枝改性等；三是织物阻燃后处理。目前已工业化的一些阻燃聚酯纤维，均是高聚物本身就进行了阻燃改性。对于这类纤维，一般起阻燃作用的元素是磷、氮和溴等。

2.11　染色性能

染色性能对于纺织纤维是一个重要的性能指标，与纤维的分子结构和超分子结构有关，它可以用来研究纤维的非晶区结构，例如用染色二色性可以研究纤维非晶区的取向。

染色性能主要包括：可采用的染料，色谱是否齐全，可染得的深浅程度，染色实施的难易程序，染色均匀性以及染色品的各项染色牢度等。

纤维的染色性能与三方面因素有关：染色亲和力、染色速度及纤维-染料复合物的性质。染料对纤维的亲和力问题是染色化学的重要课题。一般说来，染料与纤维的结合，可通过离子键、氢键、偶极的相互作用，对于活性染料的染色还有共价键的相互作用。一般认为，羊毛等蛋白质类纤维染色时，可选用酸性染料，纤维和染料间主要是离子键作用；醋酯纤维和憎水性合成纤维与分散染料的作用，主要是偶极与诱导偶极作用，故涤纶纤维选择分散染料染色；纤维素与染料的作用主要是纤维素的羟基（—OH）作为质子接受体而形成氢键，故棉纤维可用直接染料染色。纤维的分子结构和超分子结构对纤维与染料的亲和力有很大影响。从成纤高聚物合成的角度来看，采取适当的共聚、共混等改性方法对改进染色性能是行之有效的，这时，既增大了无序程度和可及性，又可以引入亲染料的基团。

染色速度也是一个重要的因素。染料从溶液中进入纤维是一个扩散过程，它决定于：染浴中的染料向纤维表面扩散；染料被纤维表面吸附；染料从纤维表面向纤维内部扩散。在整个染色过程中，所需时间最多的是染料在纤维内部的扩散，因而它也是决定总速度的主要因素。

纤维 - 染料复合体的稳定性是决定染色牢度的结构因素，各种色牢度如耐洗牢度和耐光牢度等，主要与纤维 - 染料复合体的稳定性质有关，而不单是染料本身性质的表现。

染色均匀性也在染色性能的含义之内，这与纤维结构的均匀性有密切关系，因而与纤维生产的工艺条件（特别是纺丝、拉伸和热定形条件）密切相关。

为了简化合成纤维的染色工艺，并提高染色牢度，在合成纤维生产过程中，可采用纺前染色的方法，使聚合物切片（包括母粒染色法）、熔体或纺丝溶液着色，由此纺得有色纤维。

纤维染色性能的好坏与纤维和染料的结构密切相关，因此，在测定纤维染色性能时，首先应根据纤维的品种来选择适合于该纤维的典型染料，按典型的染色方法进行染色。测定上染百分率和染着量。所谓上染百分率是指染色后纤维上染的染料数量占最初投入染浴中染料总量的百分率。上染百分率的测定方法通常有：染浴残液比色法；萃取纤维上染着的染料，进行测色的方法；将纤维连同已染着的染料一起溶于某种溶剂中，进行测色的方法；染色纺织品的反射率测定法。

纤维和染料的品种繁多，每种纤维可选用的染料往往又不止一种，而且即使选定了某一种染料，也还有不同的染色方法，因此染色性能的测定非常复杂。现仅采用直接耐晒翠蓝 GL 对黏胶纤维进行染色，测定其上染百分率和染着量。

（1）实验步骤

1）染液配制　在分析天平上称取直接耐晒翠蓝 GL 0.800 0 g，在 100 mL 烧杯中用温热蒸馏水溶解，转入 1 000 mL 容量瓶，并用蒸馏水将烧杯洗涤数次，洗液一并转入容量瓶，在台秤上称取无水硫酸钠 2 g 于 100 mL 烧杯中，加入蒸馏水溶解后，转入盛有染液的 1 000 mL 容量瓶，稀释至刻度，摇匀。

2）试样处理　称取扯松后的黏胶纤维 1 g，投入盛有 150 mL、(70 ± 1)℃的水中处理 30 min 除去其附着油剂和杂质以后，绞干，调节湿重量为 2.5 g。

3）染色　用 25 mL 移液管分别吸取 25 mL 染液和 25 mL 蒸馏水，于 100 mL 干烧杯中作为染液，用玻棒搅匀后放在恒温水浴中。当烧杯中染液温度为 (60 ± 1)℃时，将调节湿重量为 2.5 g 的试样扯松放入染液，并进行搅拌。染液升温速度为1℃/min，温度从 60℃ 升到 70℃，搅拌 1 次/min。在 (70 ± 1)℃的温度下染色，注意在染色过程中不要让纤维露出染液液面，每 5 min 搅拌一次，染色 1 h。将染色烧杯取出，稍冷，小心将染液转入 500 mL 容量瓶，并用蒸馏水洗纤维数次，每次用少量水，多洗几次，直至洗液无色，洗液全部转入 500 mL 容量瓶，稀释至刻度，摇匀。用 50 mL 移液管吸取上述稀释液 50 mL 于 250 mL 容量瓶，稀释至刻度，摇匀，待比色。为了去除加热等因素对染料颜色可能产生的影响，将空白试验的染杯也同样放在水浴中，以同样的试验步骤进行处理。

4）比色　比色条件：电源电压 5.5 V，波长 620 nm，比色皿厚1 cm。

将上述制备好的比色液注入 1 cm 厚比色皿中，使比色液液面距比色皿口约 0.5 cm，以蒸馏水作对比，测定在直接耐晒翠蓝 GL 染液的最大吸收波长 620 nm 处的光密度值。分别重复测定试样染色后染液和空白染液的光密度 3 次，取平均值。

5）计算　吸染率为：

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \qquad (3.1\text{-}43)$$

式中，C_0 为空白试验染液的光密度；C_1 为试样染色后染液的光密度。

染着量（mg/g）为：

$$G = \frac{w\eta}{W} \qquad (3.1\text{-}44)$$

式中，W 为试样质量，g；w 为 25 mL 染液中的染料量，mg；w = 染液浓度(mg/L) × 0.025 L = 800 × 0.025 = 20 mg。

所以，染着量为：

$$G = 20\ \text{mg} \times \eta / 1\ \text{g}$$

2.12　纤维鉴别

化学纤维工业的发展使纤维新品种不断增加，而这些新品种的出现，使化学纤维的应用范围愈来愈广。随着化纤工艺和纺织技术的进步，化纤纯纺、混纺产品日益增多，品种也更加多样。因此，纤维鉴别工作就显得十分重要。

纤维鉴别应用于多方面，在赶超国外先进产品时，必须对样品进行剖析，确定它的组成和比例，然后再进行研究、分析；一些使用单位有时需要通过鉴别来确定所购买的原料的品种规格是否符合要求；此外公安部门有时也需要对所获纺织品或纤维进行鉴别，为破案提供线索等。

纤维鉴别就是利用各种纤维的外观形态和内在性质的差异，采用物理或化学方法将未知纤维区别开来。当需要对混纺织物的组成和配比进行分析时，对未知纤维进行剖析、研

究及仿制时，则需对纤维进行鉴别。

纤维鉴别通常采用的方法有显微镜观察法、比重法、熔点法、燃烧法、干馏法和溶解法等。对一般纤维采用这些方法的组合，就可以比较准确、方便地进行鉴别。但对于结构组成比较复杂的纤维，如接枝共聚、共混纤维等，则需要用仪器进行分析鉴别，如用红外分光光度计、气相色谱仪、差热分析仪、X 光衍射仪和电子显微镜等。

2.12.1　横截面鉴别法

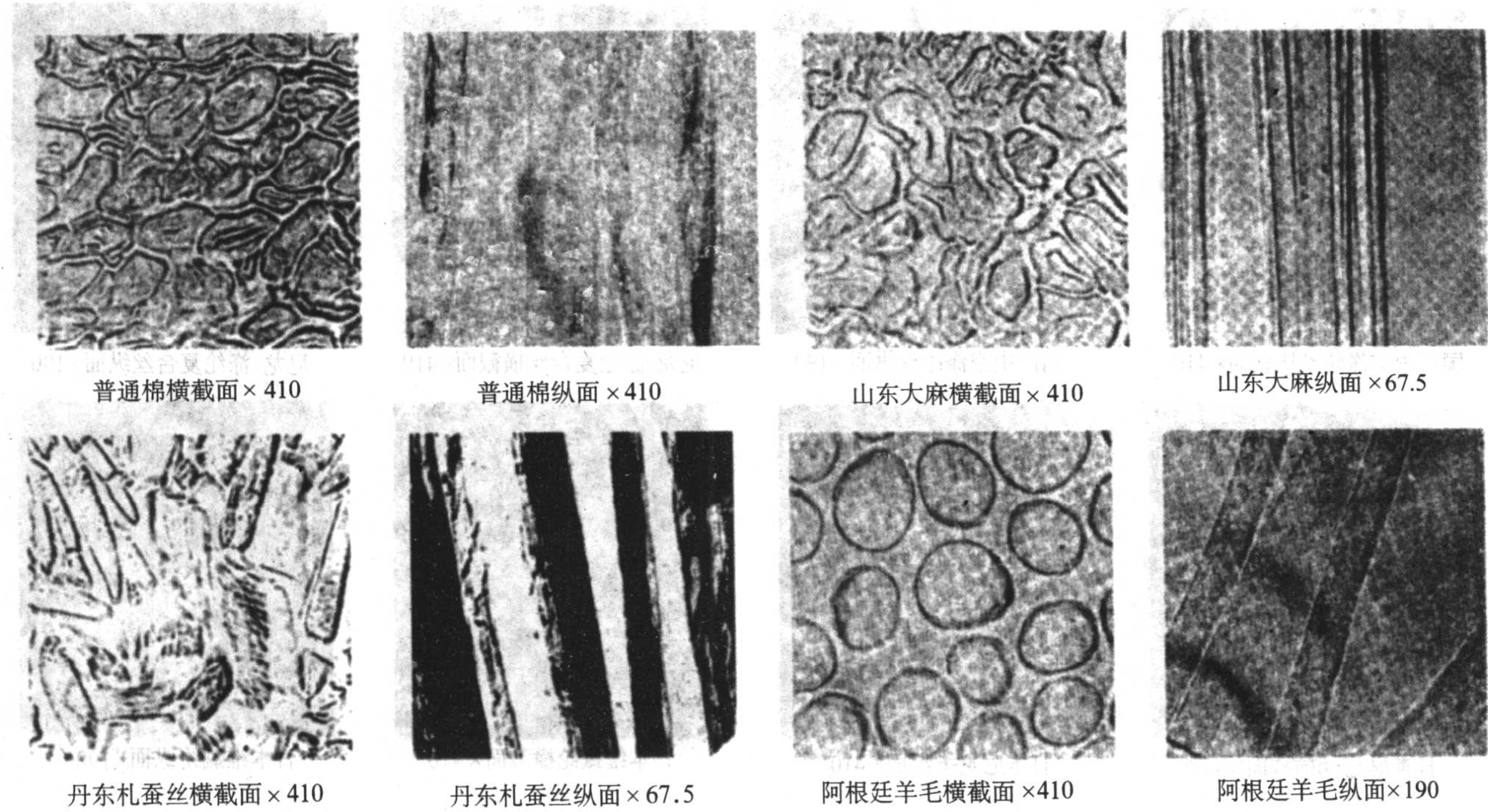
一般将纤维横截面观察与纵向观察结合进行，显微观察各种纤维的外观特征见表 3.1-9，纤维横截面和纵面照片如图 3.1-10 所示。

表 3.1-9　各种纤维的横截面和纵面形态特征

纤维名称	横截面形态	纵面形态
棉	有中腔，呈不规则腰圆形	扁平带状，稍有天然扭转
麻（苎麻、亚麻）	多角形或圆形，有中腔	长形条纹，带有竹状横节
丝	三角形，角是圆的	透明、光滑，纵向有条纹
羊毛	圆形或近似圆形（或椭圆形）	表面粗糙，有鳞片
黏胶纤维	有圆形、椭圆形、锯齿形、叶状、豆状等	表面平滑，有清晰条纹
铜氨纤维	圆形或近似圆形	表面光滑，无横纹
醋酯纤维	三叶形或不规则锯齿形	表面有纵向条纹
人造蛋白纤维	蚕形	透明，有明显的纵向条纹

续表 3.1-9

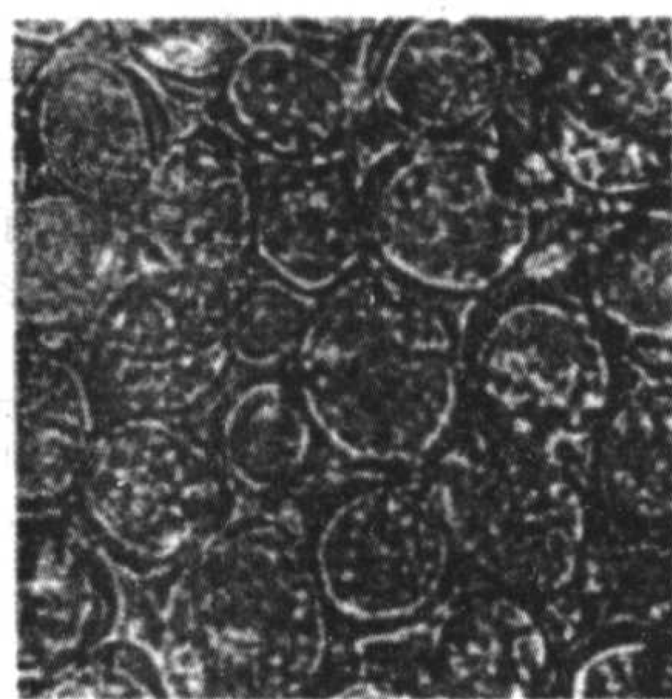
纤维名称	横截面形态	纵面形态
聚酯纤维	圆形或近似圆形及各种异形截面	表面平滑，有的有不清晰长形条纹
聚丙烯腈纤维	圆形哑铃形或叶状	表面平滑，有条纹
变性聚丙烯腈	不规则哑铃形、蚕形、土豆形等	长形条纹
聚酰胺纤维	圆形、三叶形	表面光滑，有点
聚乙烯醇缩甲醛纤维	腰子形（或哑铃形）	长形，纵向有槽
聚氯乙烯纤维	圆形、蚕茧形	表面平滑
聚偏氯乙烯纤维	圆形	表面平滑
聚氨基甲酸乙酯纤维	不规则形状有圆形、土豆形	表面暗深，呈不清晰骨形条纹
聚烯烃纤维	圆形或近似圆形	表面平滑，有的带有疤痕
聚四氟乙烯纤维	圆形或近似圆形	表面平滑
碳纤维	不规则的炭末状	黑而匀的长杆状
不锈钢金属纤维	大小不一的长方圆形	边线不直，黑色长杆状
石棉纤维	不均匀的黑色糊状	粗细不匀，纤维状
玻璃纤维	透明圆形	表面平滑、透明
酚醛纤维	马蹄形	表面有纵向条纹，类似中腔
聚砜酰胺纤维	似土豆形	表面似树枝状
聚乙烯醇冻胶纺纤维(K-Ⅱ)	圆形	表面光滑

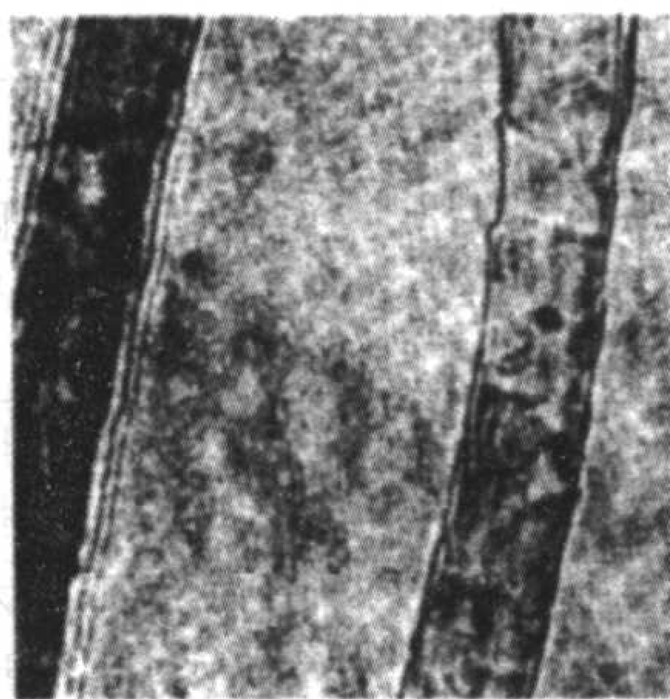


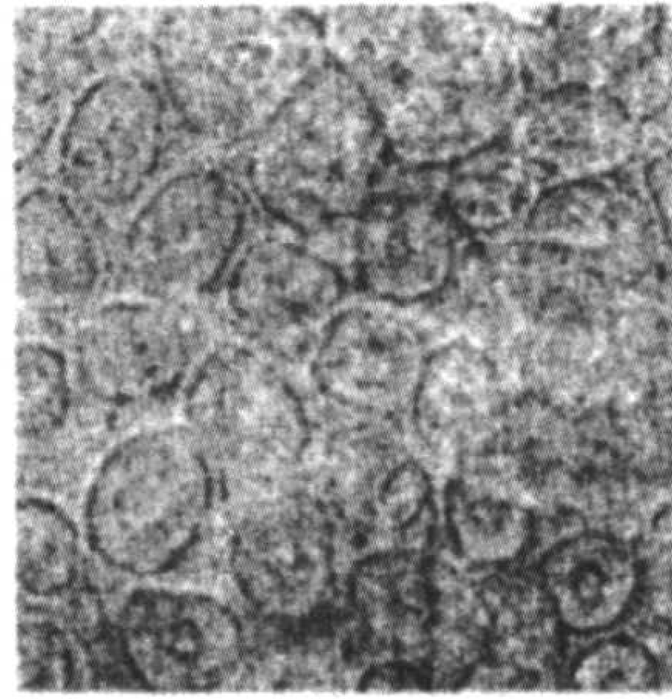
普通棉横截面×410　普通棉纵面×410　山东大麻横截面×410　山东大麻纵面×67.5

丹东札蚕丝横截面×410　丹东札蚕丝纵面×67.5　阿根廷羊毛横截面×410　阿根廷羊毛纵面×190

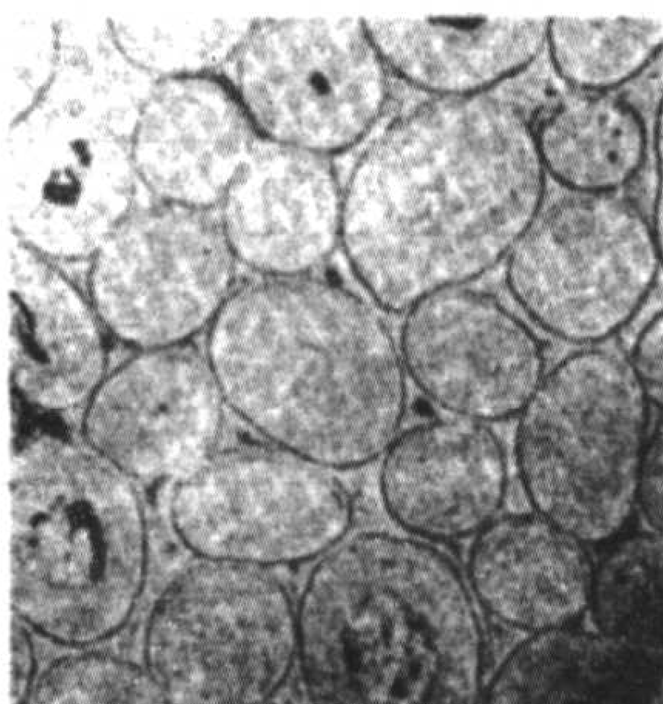
图 3.1-10　各种纤维横截面和纵面照片


内蒙山羊绒横截面×410

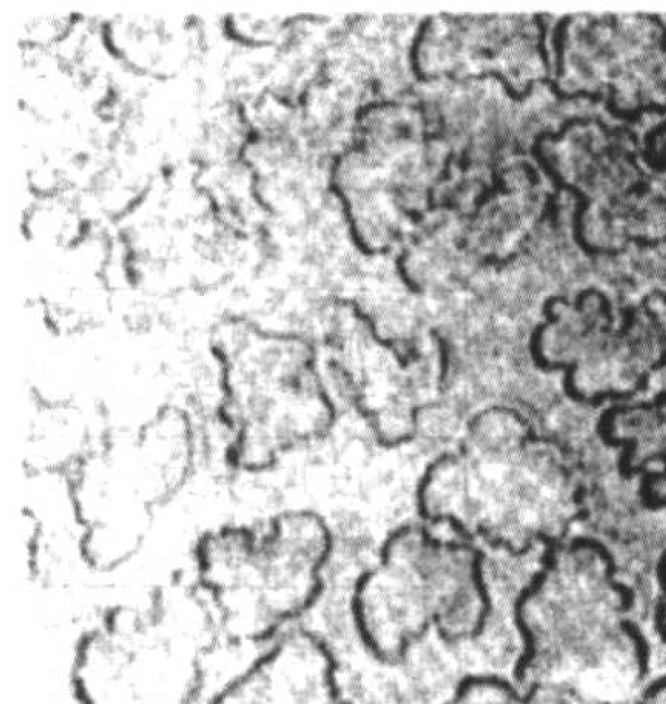

内蒙山羊绒纵面×410

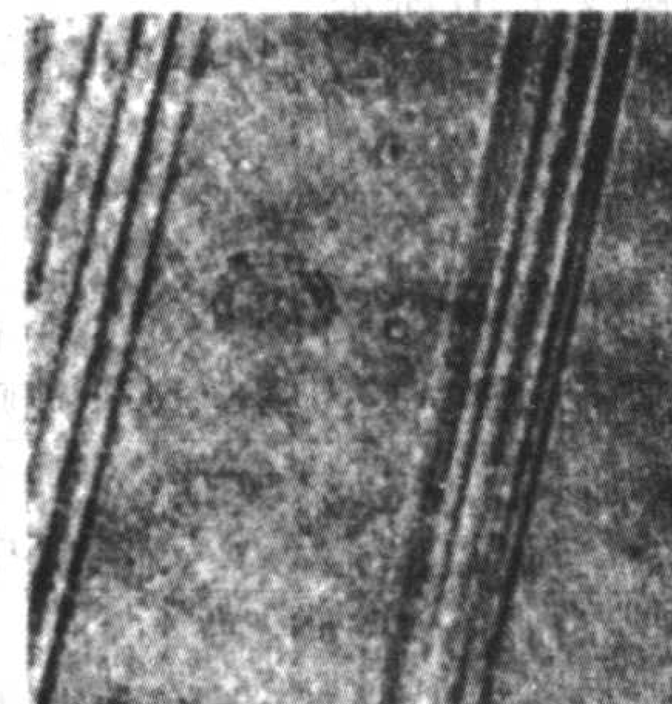

国产优质白兔毛横截面×410


国产优质白兔毛纵面×410

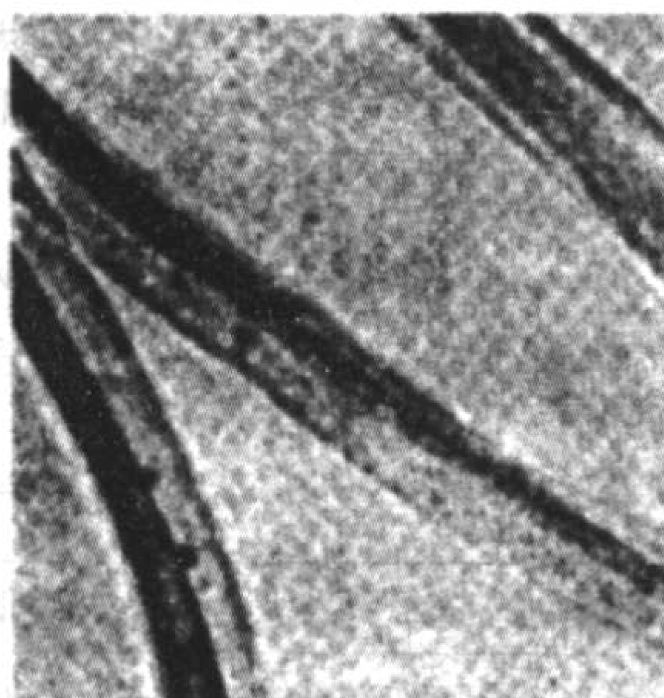

澳大利亚海毛横截面×190

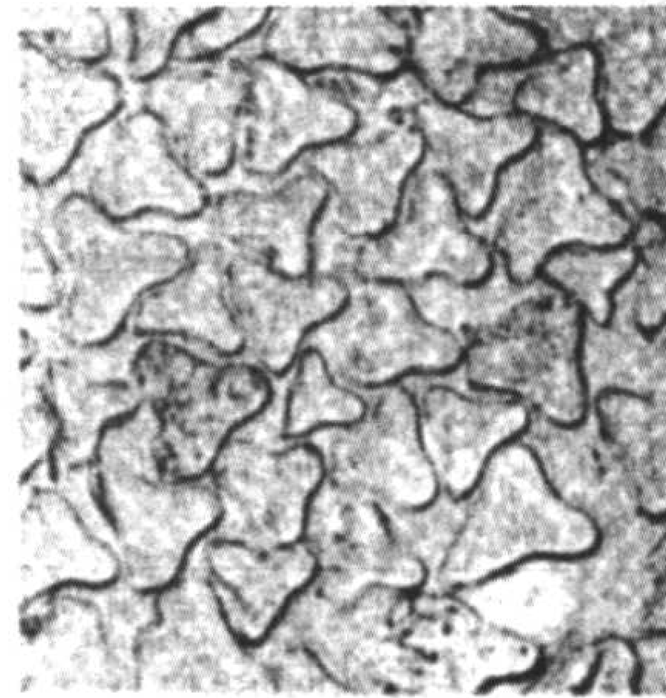

澳大利亚海毛纵面×410

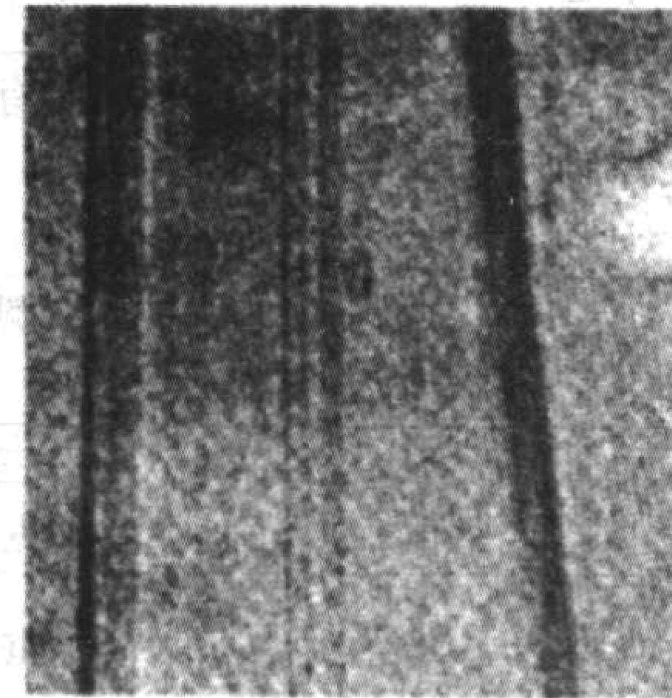

国产强力黏胶丝横截面×410

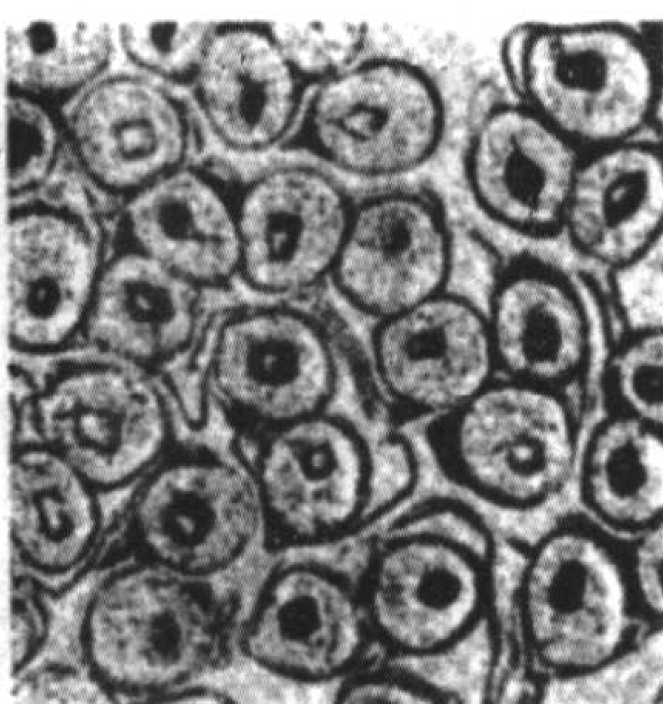

国产强力黏胶丝纵面×410

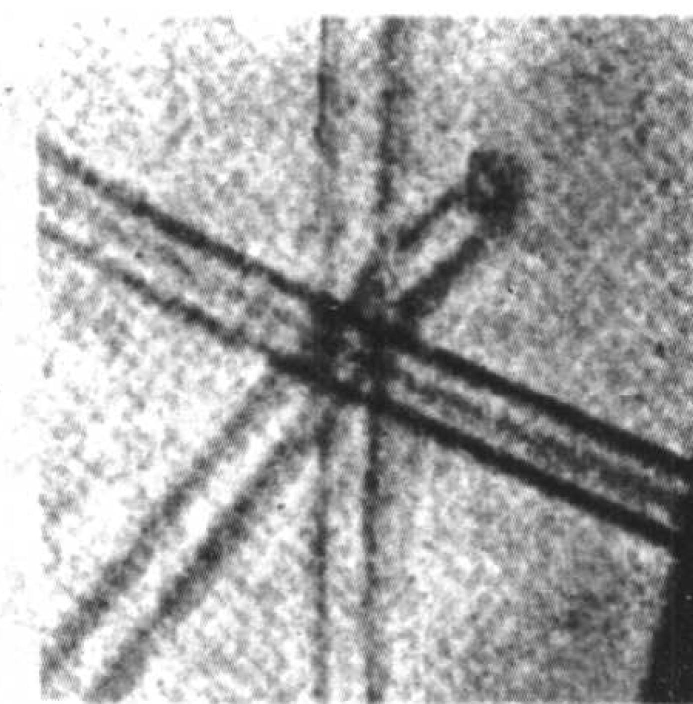

美国二醋酯纤维横截面×410

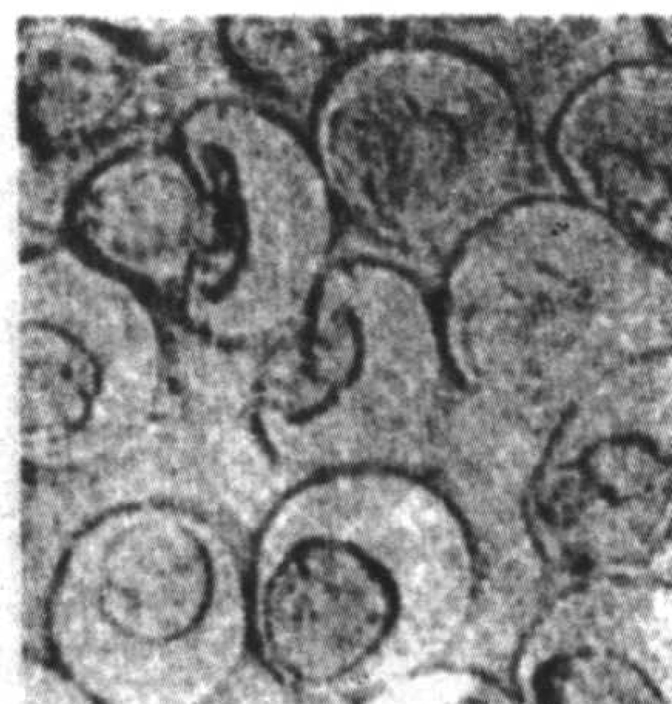

美国二醋酯纤维纵面×190

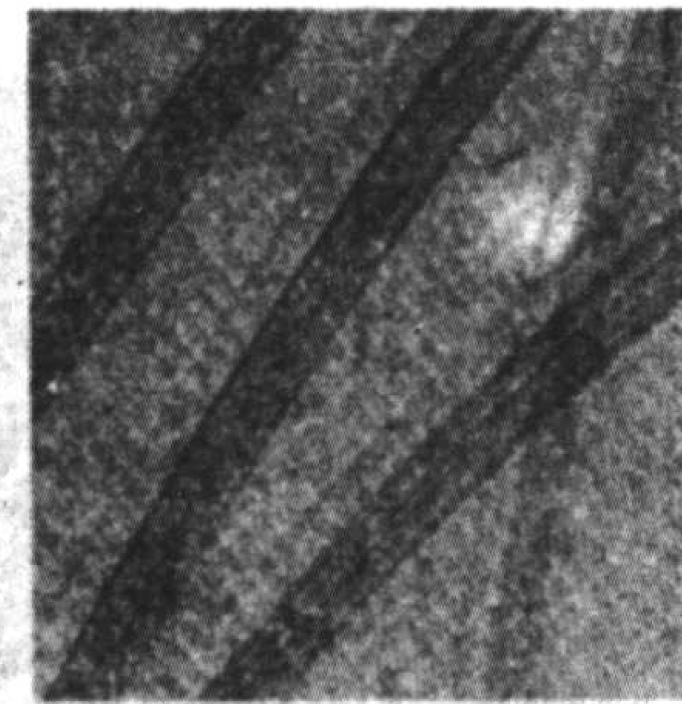

国产异形涤纶丝横截面×410

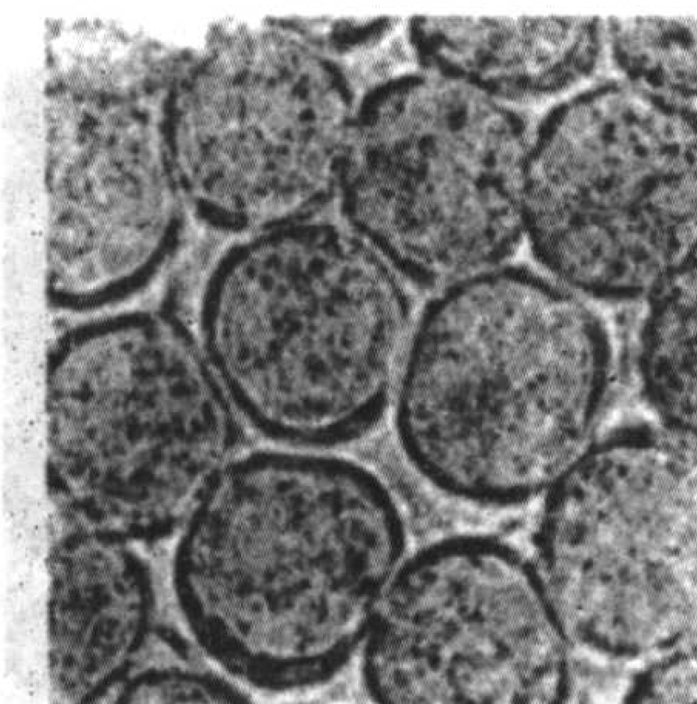

国产异形涤纶丝纵面×190

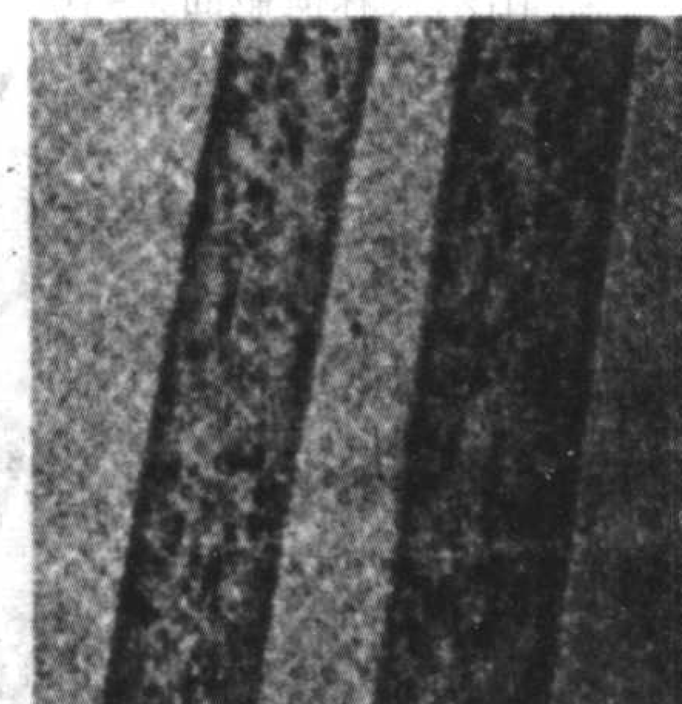

国产中空涤纶丝横截面×410

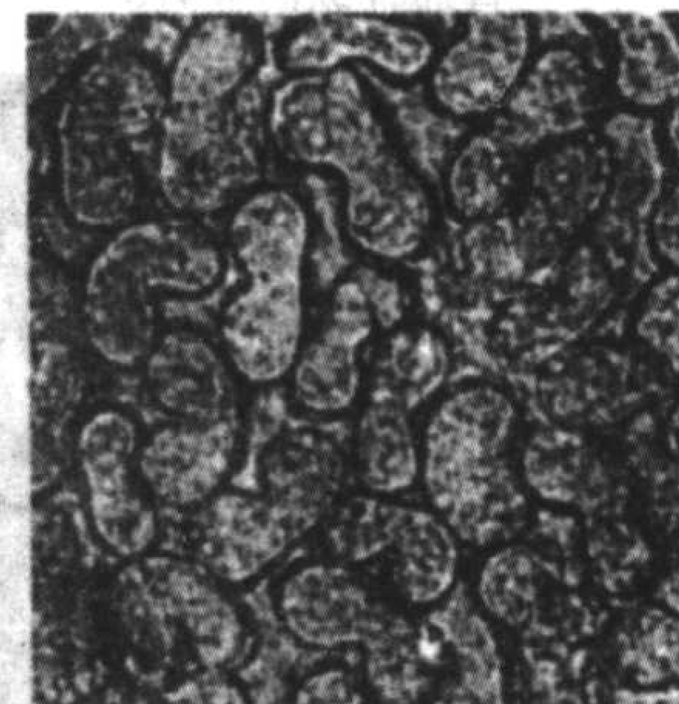

国产中空涤纶丝纵面×190

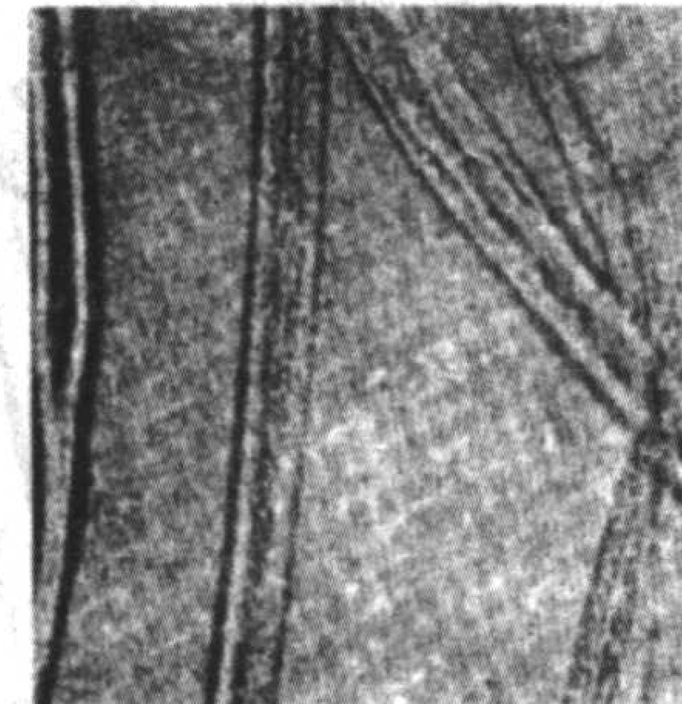

尼龙、涤纶复合丝横截面×410


尼龙、涤纶复合丝纵面×190

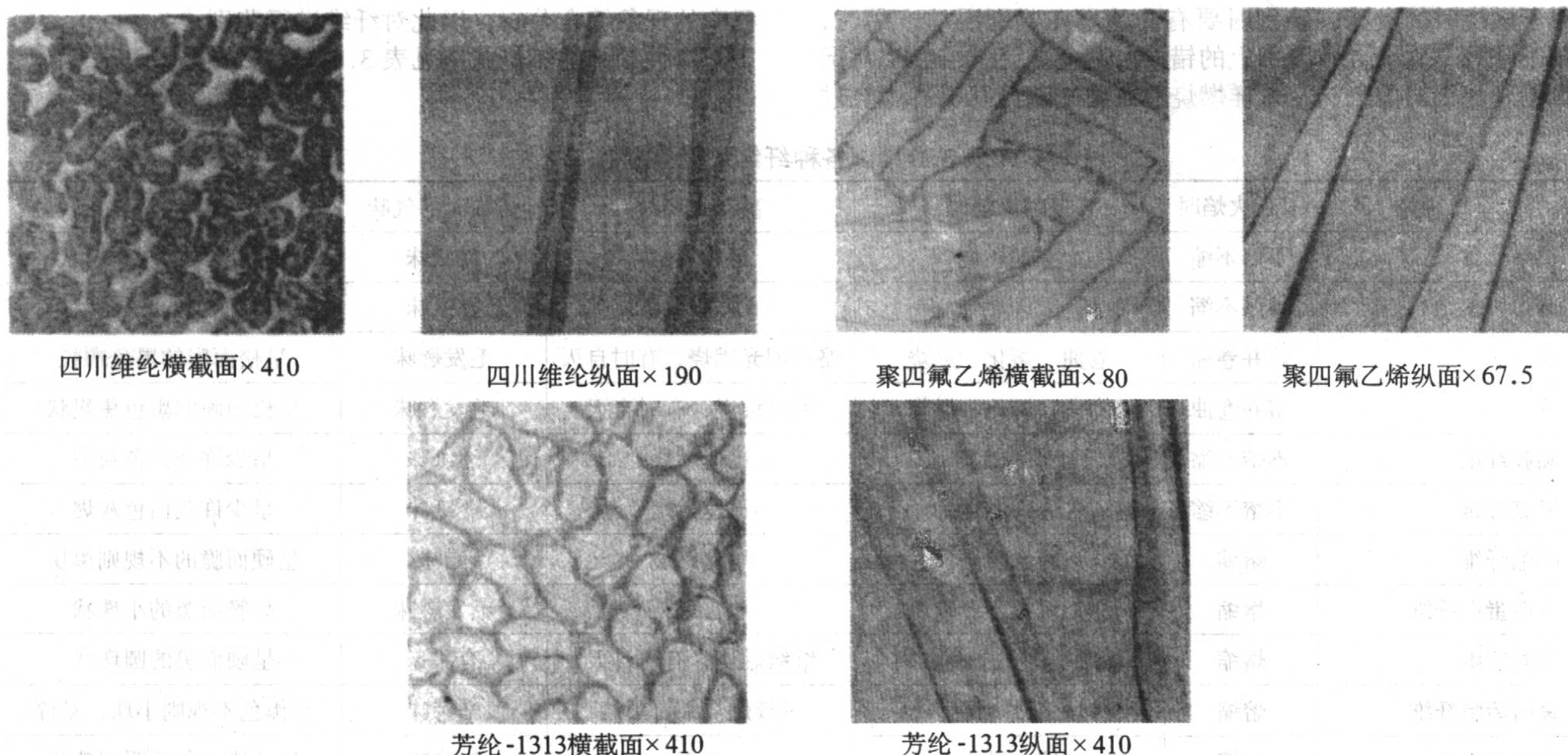

日本尼龙-6横截面×410


日本尼龙-6纵面×410


日本维氯纶横截面×410


日本维氯纶纵面×190

续图 3.1-10



续图 3.1-10

2.12.2 比重法

(1) 直接测定法

将试样烘干称重，用比重计由试样排除的液体质量求得密度。一般是使用对纤维不发生任何作用而且对纤维渗透性好的液体。通常采用石油醚、苯、松节油、混合二甲苯、乙醇等。为了排除纤维中的空气，使液体渗入纤维，利用减压法使之沸腾。测定时，温度要严格控制。纤维的密度由下式求得：

$$s=\frac{a\rho}{b-(c-a)} \tag{3.1-45}$$

式中，s 为纤维密度；a 为试样绝对干重；b 为液体与瓶重；c 为试样、液体与瓶重；ρ 为液体密度。

又假如 W 为所置换的液体质量，V 为试样容积，则得出下式：

$$W=b-(c-a) \tag{3.1-46}$$

$$V=\frac{b-(c-a)}{\rho} \tag{3.1-47}$$

(2) 密度梯度法

密度梯度法是测定纤维密度的一种方法，能测定在一个相当密度范围内不同密度的试样，尤其是对于密度相差较小的试样更是一种有效的高灵敏度的测定方法。该法仅适用于定性地鉴别棉、麻、丝、毛和普通的化学纤维，不能用于中空纤维的鉴别。

密度梯度法是利用悬浮原理来测定纤维密度的一种方法，根据所测未知纤维的密度与已知纤维密度相比较，以此来鉴别未知纤维的种类。密度梯度管是将两种不同而又能相互混合的液体在玻璃管中进行适当的混合，使混合的液体从上部到下部的密度逐渐变大且连续分布形成梯度而成。管中混合液体形成梯度的原因是由于扩散速度与沉降速度相等时分散体系达到平衡。

密度梯度管配置后要进行标定，作出密度-高度关系曲线。然后向管中投入被测纤维做成的小球，根据悬浮原理，纤维小球在液柱中静止时，此平衡位置的液层密度等于纤维试样的密度。因此，只要测出管中试样的体积中心高度，就可以从标准曲线上求出被测纤维试样的密度值。各种纤维密度值见表 3.1-10。

表 3.1-10 常用纤维密度值（25℃±0.5℃）

纤维名称	密度/g·cm^{-3}	纤维名称	密度/g·cm^{-3}
棉	1.54	聚酰胺纤维	1.14
苎麻	1.51	聚乙烯醇缩甲醛纤维	1.24
亚麻	1.50	聚偏氯乙烯纤维	1.70
丝	1.36	聚氨基甲酸乙酯纤维	1.23
羊毛	1.32	聚乙烯纤维	0.96
黏胶纤维	1.51	聚丙烯纤维	0.91
铜氨纤维	1.52	石棉纤维	2.10
醋酯纤维	1.32	玻璃纤维	2.46
聚酯纤维	1.38	酚醛纤维	1.31
聚丙烯腈纤维	1.18	聚砜酰胺纤维	1.37
变性聚丙烯腈纤维	1.28	聚氯乙烯纤维	1.38

2.12.3 熔点测定法

不同种类的合成纤维具有不同的熔点，依此鉴别纤维的类别。由于某些合成纤维的熔点比较接近，有的纤维没有明显的熔点，因此熔点法一般不单独应用，而是作为验证和测定纤维熔点的参数使用。

2.12.4 双折射率测定法

由于纤维具有双折射性质，利用偏光显微镜可分别测得平面偏光振动方向的平行于纤维长轴方向的折射率和垂直于纤维长轴方向的折射率，两者相减即获得双折射率。由于纤维的双折射率不同，因此可以用双折射率大小来鉴别纤维。

实验方法见本章 2.3 纤维双折射率测定方法。

2.12.5 燃烧试验法

可以根据各种纤维靠近火焰、接触火焰、离开火焰时所产生的各种不同现象以及燃烧时产生的气味和燃烧后的残留物状态来分辨纤维类别。

燃烧试验是一种简单有效的试验方法，但需要一定的实践经验。有关纤维的标准资料，应预先通过预备实验。特别

对于燃烧时的臭味，鉴别时要有经验。在鉴别混纺产品时，稍不注意，就会导致鉴别上的错误。因此要将纤维燃烧状况火焰刚熄灭时的气味，试样燃烧后残留物灰分状况和燃烧过程中的现象综合分析，以此对纤维进行鉴别。

各种纤维的燃烧状态见表3.1-11。

表3.1-11　各种纤维的燃烧状态

纤维种类	靠近火焰时	接触火焰时	离开火焰时	燃烧时的气味	残留物特征
棉	不熔不缩	立即燃烧	迅速燃烧	燃纸味	呈细而柔的灰黑絮状
麻	不熔不缩	立即燃烧	迅速燃烧	燃纸味	呈细而柔的灰白絮状
丝	熔并卷曲	卷曲、熔化、燃烧	略带闪光燃烧，有时自灭	毛发燃味	呈松而脆的黑色颗粒
毛	熔并卷曲	卷曲、熔化、燃烧	燃烧缓慢，有时自灭	毛发燃味	呈松而脆的黑色焦炭状
黏胶纤维	不熔不缩	立即燃烧	迅速燃烧	燃纸味	呈少许灰白色灰烬
铜氨纤维	不熔不缩	立即燃烧	迅速燃烧	燃纸味	呈少许灰白色灰烬
醋酯纤维	熔缩	熔融燃烧	熔化燃烧	醋味	呈硬而脆的不规则黑块
人造蛋白纤维	熔缩	燃烧缓慢，有响声	自灭	毛发燃味	呈脆而黑的小珠状
聚酯纤维	熔缩	熔融冒烟，缓慢燃烧	继续燃烧，有时自灭	有甜味	呈硬而黑的圆珠状
聚丙烯腈纤维	熔缩	熔融燃烧	继续燃烧，冒黑烟	辛辣味	呈黑色不规则小珠，易碎
聚酰胺纤维	熔缩	熔融燃烧	自灭	氨基味	呈硬淡棕色透明圆珠状
聚乙烯醇缩甲醛纤维	缩	收缩燃烧	继续燃烧，冒黑烟	特有香味	呈不规则焦茶色硬块
聚氯乙烯纤维	熔缩	熔融燃烧，冒黑烟	自灭	刺鼻气味	呈深棕色硬块
聚偏氯乙烯纤维	熔缩	熔融燃烧，冒烟	自灭	刺鼻气味	呈松而脆的黑色焦炭状
聚氨基甲酸乙酯纤维	熔缩	熔融燃烧	开始燃烧后自灭	特异气味	呈白色胶状
聚烯烃纤维	熔缩	熔融燃烧	熔融燃烧，液态下落	石蜡味	呈灰白色蜡片状
聚苯乙烯纤维	熔缩	收缩燃烧	继续燃烧，冒黑烟	略有芳香味	呈黑而硬的小珠状
碳素纤维	不熔不缩	像烧铁丝一样发红	不燃烧	略有辛辣味	呈原有状态
不锈钢纤维	不熔不缩	像烧铁丝一样发红	不燃烧	无味	变形，呈硬珠状
石棉纤维	不熔不缩	在火焰中发光，不燃烧	不燃烧，不变形	无味	不变形，纤维略变深
玻璃纤维	不熔不缩	变软，发红光	变硬，不燃烧	无味	变形，呈硬珠状
酚醛纤维	不熔不缩	像烧铁丝一样发红	不燃烧	稍有刺激性气味	呈黑色絮状
聚砜酰胺纤维	不熔不缩	卷曲燃烧	自灭	带有浆料味	呈不规则硬而脆的粒状

2.12.6　热分解法和含氯、氮试验

1）热分解法　热分解法是初步鉴别纤维的重要方法之一，可以与燃烧试验配合直接得出结论，以便进行后续的专项鉴别。

热分解试验是检验纤维在不直接暴露于火焰上加热的特性。其试验步骤为：将少量纤维试样放到热解试管底部，用夹子或钳子夹住试管的上端，在试管口上放一条润湿的石蕊试纸或pH试纸。然后用酒精灯或煤气灯加热试管，慢慢加热仔细观察试管中的现象和试纸变化。注意试管口不要对着人，要戴安全眼镜或有机玻璃面罩，在观察试样、试纸变化的同时还要注意气味的变化。

根据逸出气体与石蕊试纸的反应可区分酸性（红）、中性（不变色）和碱性（篮）。pH试纸则更敏感。

2）氯气检测　将烧热的铜丝接触纤维之后，移至火焰的氧化焰中，观察火焰是否呈绿色，含氯就会发生绿色火焰。

3）氮气检测　试管中放入少量剪碎的纤维，并用适量碳酸钙覆盖，然后加热试管，再在试管口放上红色石蕊试纸，试纸变蓝，说明有氮存在。

各种纤维的分解气体与石蕊试纸的反应和有无氯、氮气存在情况见表3.1-12。

表3.1-12　各种纤维的分解气体与石蕊试纸的反应和氯、氮气有无情况

纤维名称	石蕊反应		氯、氮气有无情况	
	酸性(红)	碱性(蓝)	氯气	氮气
棉、麻	○	×	×	×
羊毛、丝	×	○	×	○
黏胶纤维	○	×	×	×
铜氨纤维	○	×	×	×
醋酯纤维	○	×	×	×
聚酰胺纤维	×	○	×	○
维纶	○	×	×	×
聚偏氯乙烯纤维	○	×	○	×
聚氯乙烯纤维	○	×	○	×
涤纶	○	×	×	×
聚丙烯腈系纤维	○	×	○	○
聚丙烯腈纤维	×	○	×	○
丙纶	○	×	×	×

注：○表示有反应，×表示无反应。

2.12.7　溶解试验

不同结构的纤维在不同化学试剂中，不同温度下其溶解

特性不同，因此，可以利用该原理来鉴别纤维类别。常用纺织纤维的溶解性能见表 3.1-13。

表 3.1-13 常用纺织纤维溶解性能

纤维名称 \ 溶剂 / 温度/℃	95%～98% 硫酸		70% 硫酸		60% 硫酸		40% 硫酸		36%～38% 盐酸		15% 盐酸	
	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸
棉	S	S_0	S	S_0	I	S	I	P	I	P	I	P
麻	S	S_0	S	S_0	P	S_0	I	S_0	I	P	I	P
丝	P	S_0	S_0		S	S_0	I	S_0	P	S	I	S
毛	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
黏胶纤维	S_0		S	S_0	P	S_0	I	S	S	S_0	I	P
二醋酯纤维	S_0		S_0		S_0		I	I	S_0		I	S
人造蛋白纤维	S_0		S_0		I	S	I	I	P	S	I	I
聚酯纤维	S_0		I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚丙烯腈纤维	S	S_0	I	S	I	I	I	I	I	I	I	I
尼龙-6	S_0		S_0		S_0		S_0	I	S_0		S_0	
尼龙-66	S_0		S	S_0	S	S_0	S	S_0	S_0		I	S
聚乙烯醇缩甲醛纤维	S	S_0	S	S_0	S	S_0	P	S_0	S_0		I	S
聚氯乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚偏氯乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚氨基甲酸乙酯纤维	S	S_0	S	S	I	S_0	I	P	I	I	I	I
聚乙烯纤维	I	□	I	□	I	□	I	I	I	I	I	I
聚丙烯纤维	I	□	I	□	I	□	I	I	I	I	I	I
聚苯乙烯纤维	I	S	I	□	I	□	I	□	I	I	I	I
碳素纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
酚醛纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚砜酰胺纤维	S	S_0	I	S	I	I	I	I	I	I	I	I
噁二唑纤维	P	S_0	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚四氟乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
石棉纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
玻璃纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
三醋酯纤维	S_0		S_0		I	S	I	I	P	S	I	I

纤维名称 \ 溶剂 / 温度/℃	30% 氢氧化钠		5% 氢氧化钠		65%～68% 硝酸		88% 甲酸		99% DMF		75% 氯化锌	
	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸
棉	I	I	I	I	I	S_0	I	I	I	I	I	S
麻	I	I	I	I	I	S_0	I	I	I	I	I	S
丝	I	S_0	I	S	△	S_0	I	I	I	I	I	S
毛	I	S_0	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
黏胶纤维	I	I	I	I	I	S_0	I	I	I	I	I	S_0
二醋酯纤维	I	P	I	P	S_0		S_0			S_0	I	S
人造蛋白纤维	I	I	I	I	I	S	I	I	I	I	I	I
聚酯纤维	I	P	I	I	I	I	I	I	I	S/P	I	I
聚丙烯腈纤维	I	I	I	I	S	S_0	I	I	S/P	S_0	I	S_0

续表 3.1-13

纤维名称 \ 溶剂 / 温度/℃	30% 氢氧化钠		5% 氢氧化钠		65%～68% 硝酸		88% 甲酸		99% DMF		75% 氯化锌	
	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸
尼龙-6	I	I	I	I	S_0		S_0		I	S	I	P
尼龙-66	I	I	I	I	S_0		S_0		I	I	I	P
聚乙烯醇缩甲醛纤维	I	I	I	I	S_0		S	S_0	I	I	I	S
聚氯乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	S_0		I	P
聚偏氯乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S_0	I	□
聚氨基甲酸乙酯纤维	I	I	I	I	I	S	I	S_0	I	S_0	I	S_0
聚乙烯纤维	I	I	I	I	I	□	I	I	I	I	I	I
聚丙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	P
聚苯乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	□	I	I	I	□
碳素纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
酚醛纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚砜酰胺纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	S_0		I	I
噁二唑纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚四氟乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
石棉纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
玻璃纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
三醋酯纤维	I	I	I	I	S_0		S_0		P	S_0	I	S

纤维名称 \ 溶剂 / 温度/℃	3.8～5.0Cl_2 次氯酸钠		99% 环己酮		铜氨溶液		99% 冰醋酸		99.5% 丙酮		四氢呋喃	
	24～30	沸	24～30	沸	24～30		24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸
棉	P	S	I	I	S		I	I	I	I	I	I
麻	I	S	I	I	S		I	I	I	I	I	I
丝	S	S_0	I	I	S		I	I	I	I	I	I
毛	I	S_0	I	I	I		I	I	I	I	I	I
黏胶纤维	P	S	I	I	S_0		I	I	I	I	I	I
二醋酯纤维	I	S	S	S_0	I		S_0		S_0		S_0	
人造蛋白纤维	I	S	I	I	I		I	I	I	I	I	I
聚酯纤维	I	I	I	I	I		I	I	I	I	I	I
聚丙烯腈纤维	I	I	I	P	I		I	I	I	I	I	I
尼龙-6	I	I	I	I	I		I	S_0	I	I	I	I
尼龙-66	I	I	I	I	I		I	S_0	I	I	I	I
聚乙烯醇缩甲醛纤维	I	P	I	I	I		I	I	I	I	I	I
聚氯乙烯纤维	I	I	S	S_0	I		I	I	I	p	S	
聚偏氯乙烯纤维	I	I	I	S_0	I		I	I	I	I	S_0	
聚氨基甲酸乙酯纤维	I	I	I	S_0	I		I	S	I	I	I	I
聚乙烯纤维	I	I	I	S	I		I	I	I	I	I	I
聚丙烯纤维	I	I	I	S	I		I	I	I	I	I	I
聚苯乙烯纤维	I	□	S	S_0	I		I	□	I	I	P	S
碳素纤维	I	I	I	I	I		I	I	I	I	I	I
酚醛纤维	I	I	I	I	I		I	I	I	I	I	I

续表 3.1-13

溶剂 / 温度/℃ / 纤维名称	3.8～5.0Cl_2 次氯酸钠		99% 环己酮		铜氨溶液		99% 冰醋酸		99.5% 丙酮		四氢呋喃	
	24～30	沸	24～30	沸	24～30		24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸
聚砜酰胺纤维	I	I	I	I	I		I	I	I	I	I	I
嗯二唑纤维	I	I	I	I	I		I	I	I	I	I	I
聚四氟乙烯纤维	I	I	I	I	I		I	I	I	I	I	I
石棉纤维	I	I	I	I	I		I	I	I	I	I	I
玻璃纤维	I	I	I	I	I		I	I	I	I	I	I
三醋酯纤维	I	I	S	S_0	I		S_0		P	P	P	S_0

溶剂 / 温度/℃ / 纤维名称	65% 硫氰酸钾		间甲酚（m－甲酚）		二甲苯或间二甲苯		硝基苯		苯胺		苯酚	
	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸
棉	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
麻	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
丝	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
毛	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
黏胶纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
二醋酯纤维	I	I	S_0		I	I	I	S_0	S	S_0	S	S_0
人造蛋白纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚酯纤维	I	I	I	S_0	I	I	I	S_0	I	I	I	S_0
聚丙烯腈纤维	I	S_0	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
尼龙-6	I	I	S	S_0	I	I	I	I	I	I	S_0	
尼龙-66	I	I	S	S_0	I	I	I	I	I	I	S_0	
聚乙烯醇缩甲醛纤维	I	I	I	I/P	I	I	I	I	I	I	I	P_{SS}
聚氯乙烯纤维	I	I	P	S_0	I	I	I	S_0	I	I	I	□
聚偏氯乙烯纤维	I	I	I	P	I	S	I	S_0	I	I	I	S_0
聚氨基甲酸乙酯纤维	I	I	P	S	I	I	I	S	I	I	I	I
聚乙烯纤维	I	I	I	□	I	S	I	□	I	□	I	□
聚丙烯纤维	I	I	I	I	I	S	I	S	I	P	I	I
聚苯乙烯纤维	I	□	S	S_0	S_0		P	P	P	S_0	P	S
碳素纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
酚醛纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚砜酰胺纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
嗯二唑纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚四氟乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
石棉纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
玻璃纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
三醋酯纤维	I	I	S_0		I	I	I	S_0	S	S_0	S	S_0

溶剂 / 温度/℃ / 纤维名称	苯酚四氯乙烷		1，4－丁内酯		氯化钙甲酸溶液		二甲亚砜		乙腈		吡啶	
	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸
棉	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
麻	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I

续表 3.1-13

溶剂 / 温度/℃ / 纤维名称	苯酚四氯乙烷		1，4－丁内酯		氯化钙甲酸溶液		二甲亚砜		乙腈		吡啶	
	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸
丝	I	I	I	I	P	S	I	I	I	I	I	I
毛	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
黏胶纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
二醋酯纤维	S_0		S_0		S_0		S_0		S_0		S_0	
人造蛋白纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚酯纤维	P_{SS}	S_0	I	S	I	I	I	S	I	I	I	I
聚丙烯腈纤维	I	□	I	S_0	I	I	S	S_0	I	I	I	I
尼龙-6	S_0		I	S_0	S_0		I	S_0	I	I	I	I
尼龙-66	S_0		I	S_0	S_0		I	S_0	I	I	I	I
聚乙烯醇缩甲醛纤维	I	P_{SS}	I	I	S_0		S	S_0	I	I	I	I
聚氯乙烯纤维	I	S_0	S	S_0	I	I	S	S_0	I	I	I	S
聚偏氯乙烯纤维	I	S_0	I	S	I	I	I	S_0	I	I	△	S_0
聚氨基甲酸乙酯纤维	P	S_0	I	S_0	I	I	S	S_0	I	I	I	S
聚乙烯纤维	P_{SS}	□	I	□	I	I	I	□	I	I	I	I
聚丙烯纤维	I	P	I	I	I	I	I	□	I	I	I	I
聚苯乙烯纤维	P	S	P	S	I	□	I	S	P	S	P	S
碳素纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
酚醛纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚砜酰胺纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
噁二唑纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚四氟乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
石棉纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
玻璃纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
三醋酯纤维	S_0		P	S_0	P	S_0	S_0		P	P	S_0	

溶剂 / 温度/℃ / 纤维名称	四氯化碳		二氯甲烷或三氯甲烷		二氧氯环		99.5%乙酸乙酯		氢氟酸	备注
	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	S_0—立即溶解 S—溶解 P—部分溶解 P_{SS}—微溶 I—不溶解 □—块状 △—膨润 溶解时间以常温 5 min；煮沸 3 min 为准 鉴别石棉和玻璃纤维时，尽量采用其他鉴别方法，必要时用氢氟酸溶解
棉	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
麻	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
丝	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
毛	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
黏胶纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
二醋酯纤维	I	I	I	S	S_0		S	S		
人造蛋白纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
聚酯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
聚丙烯腈纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
锦纶 6	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
锦纶 66	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
聚乙烯醇缩甲醛纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
聚氯乙烯纤维	I	P	S	S_0	S	S_0	P	S_0	I	

续表 3.2-13

溶剂 温度/℃ 纤维名称	四氯化碳		二氯甲烷		二氧氯环		99.5% 乙酸乙酯		氢氟酸	备注
	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	沸	24～30	
聚偏氯乙烯纤维	I	I	I	I	I	S_0	I	I	I	S_0—立即溶解 S—溶解 P—部分溶解 Pss—微溶 I—不溶解 □—块状 Δ—膨润 溶解时间以常温 5 min，煮沸 3 min 为准 鉴别石棉和玻璃纤维时，尽量采用其他鉴别方法，必要时用氢氟酸溶解
聚氨基甲酸乙酯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
聚乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
聚丙烯纤维	I	P	I	I	I	I	I	I	I	
聚苯乙烯纤维	S_0	I	P	P	P	P	S	S_0	I	
碳素纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
酚醛纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
聚砜酰胺纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
噁二唑纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
聚四氟乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
石棉纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	S	
玻璃纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	S	
三醋酯纤维	I	I	S	S_0	S_0		I	P	I	

2.13.8　显色试验法

不同纤维在不同试剂或染液中显现不同的颜色，可根据颜色的差异来鉴别纤维。本试验适用于无色、未上浆或未经树脂整理的各种纤维。否则必须预先脱色和除去整理剂。

(1) 鉴别专用染料染色法

比较常用的鉴别专用染料有两种，其一是英国帝国化学工业公司（ICI）的锡拉着色剂 A（Shirlastain），其二是美国杜邦公司(DuPont)的 4 号纤维鉴别着色剂(Fibre Identification Stain No.4)，其结果见表 3.1-14。

聚酯纤维与聚丙烯腈比较难以区别，如要区别两者，应再做如下处理。试管内放入少量硫酸煮沸，放入已染好的纤维，再煮沸 5 min，充分水洗。根据纤维着色及硫酸处理后的色泽变化加以鉴别。

表 3.1-14　4 号纤维鉴别着色剂的着色情况

纤维名称	染着色（未经硫酸处理）	染着色（经硫酸处理）
棉	深绿	
麻	深绿	
丝	紫红	
羊毛	紫	
安哥拉毛	紫	
黏胶纤维	深蓝	
醋酯纤维	橙	
聚酰胺纤维	红	
聚乙烯醇缩甲醛纤维	茶色	
聚酯纤维	黄褐色	暗金黄色
聚丙烯腈	黄褐色	淡褐色
聚丙烯腈纤维 1	黄褐色	淡茶色
聚丙烯腈纤维 2	暗橙	带暗灰色
聚丙烯腈纤维 3	黄橙	红橙
聚丙烯纤维	不着色	

(2) 锡拉着色剂 A 染色

将被检纤维浸水湿透，再把试样浸入冷染液中，充分搅拌，并放置 1 min，取出充分水洗，干燥。锡拉着色剂 A 的着色情况见表 3.1-15。

表 3.1-15　锡拉着色剂 A 着色情况

纤维	着色	纤维	着色
原棉	浅紫色	醋酯纤维　（低温）	带绿亮黄色 带绿亮黄色
精炼棉	紫色	羊毛　（低温）	亮金黄色 亮褐色
丝光棉	浅紫色（较原棉色带蓝光）	氯处理羊毛　（低温） （沸腾）	橙色 黑色
醋酸化棉	不着色	生丝	深褐色
漂白亚麻	群青色	精练丝	略带褐橙色
煮练亚麻	深灰紫色	蚕丝	栗色
原大麻	深灰紫色（较亚麻色明）	聚酰胺纤维　（低温） （沸腾）	淡黄色 黄褐色
漂白大麻	群青色（带红光）	聚酯纤维　（低温） （沸腾）	淡紫色 淡黄茶色
原苎麻	浅紫色	聚氯乙烯纤维（低温） （沸腾）	淡粉红色 带淡黄粉红色
漂白苎麻	深紫色	聚乙烯醇缩甲醛纤维 （低温） （沸腾）	亮褐色 褐色
原黄麻	金茶色	聚丙烯腈纤维（低温） （沸腾）	淡暗粉红 淡暗黄色
漂白黄麻	青铜色		
粘胶纤维	亮粉红色		
铜氨纤维	亮蓝色		

(3) 组合染料染色法

由于不同纤维对不同染料的染色性能不同，得色量也有深浅，应用物体色的减色配色原理选用红、黄、蓝三原色拼混制成两种纤维鉴别着色剂，对未知本色纤维着色后与已知纤维标准色卡比较，鉴别纤维种类。未知纤维包括纤维素纤维、蛋白质纤维、聚酯、聚丙烯腈纤维、聚酰胺纤维和醋酯纤维等。

① 着色剂 1 号配方

分散黄	SE-6GFL	3.0 g
阳离子红	X-GRL	2.0 g
直接耐晒蓝	B2RL	8.0 g
蒸馏水		1 000 g

使用时稀释 5 倍。

② 着色剂 4 号配方

分散黄	SE-6GFL	3.0 g
阳离子蓝	X-GRRL	2.5 g
直接桃红	12B	3.5 g
蒸馏水		1 000 g

使用时稀释 5 倍。

为了使纤维均匀着色，要求着色剂与纤维的重量比为 20:1。

③ 试验程序　纤维试样放入热水中轻轻搅拌 10 min，使纤维浸透。将浸透的纤维放入煮沸的着色剂中煮沸 1 min，立即取出，用水清洗，晾干。观察着色情况。几种纤维的着色反应情况见表 3.1-16。

1) 普通黏胶纤维与强力黏胶纤维的区别　将试样用 4%烧碱液在常温下处理 3 min，再用含有 1%芒硝的 3%氯冉亭坚牢绿 BLL 染料溶液煮沸 3 min，用水清洗。然后用含 0.5%醋酸的 4%森明诺尔红 PG 染料溶液煮沸 5 min，再用水清洗。

色相：普通黏胶纤维为茶色，强力黏胶纤维为绿色。

2) 铜氨纤维与强力黏胶纤维的区别　将试样用氯冉亭坚牢绿 BLL4%溶液，在 85℃下处理10 min，水洗，再用兰尼尔红色 GG 12%溶液，在 85℃下处理 10 min，水洗。

色相：铜氨纤维为绿色，强力黏胶纤维为茶色。

表 3.1-16　几种纤维的着色反应

纤维名称	着色剂 1 号	着色剂 4 号	备　注
纤维素纤维	蓝色	红青莲	两种着色剂交叉使用可以取长补短，提高鉴别的正确性和可靠程度
蛋白质纤维	棕色	灰棕	
聚酯纤维	黄色	红玉色	
聚酰胺纤维	绿色	棕色	
聚丙烯腈纤维	红色	蓝色	
醋酯纤维	橘色	绿色	

(4) 试剂色相法

用各种试剂对纤维进行处理，纤维会出现各种颜色，以此对纤维进行鉴别。纤维对试剂的色相反应见表 3.1-17。

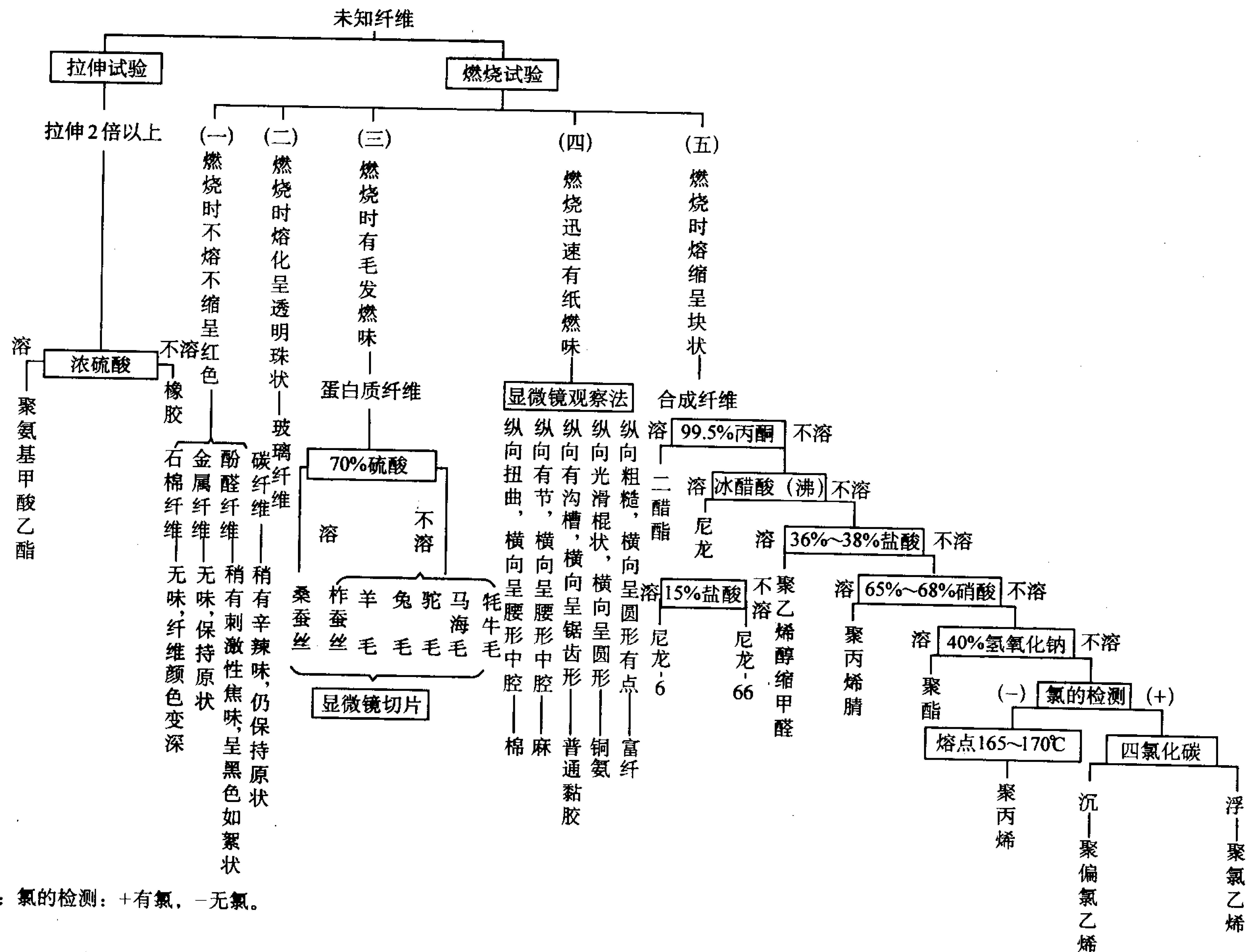
2.12.9　纤维的系统鉴别方法

综合前几种纤维鉴别试验方法，根据各种纤维不同的燃烧状态、熔融情况、呈色反应、溶解性能以及纤维的横截面、纵面显微形态特征等，加以系统分析、综合应用，这种方法的特点是准确、灵活、简便，是一种有效的纤维鉴别方法。即根据不同化学试剂对不同纤维在不同温度下的溶解特性来鉴别。对于聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯还可利用氯检测法和熔点法来验证。纤维系统鉴别见表 3.1-18。

表 3.1-17　纤维对试剂的色相反应

试剂	纤维												
	棉	大麻亚麻（漂白）	苎麻不染（漂白）	亚麻（未漂白）	大麻（未漂白）	丝	羊毛	羊毛（氯化）	黏胶纤维	铜氨纤维	醋酯纤维	尼龙	维纶
米隆试剂	不染					红或红褐色							
德雷珀试剂	粉红			红	红	红	暗褐～黑					粉红	
赫兹堡试剂	紫红或紫				紫	黄	黄	暗黄	紫～青紫		黄	黄褐	
碘、碘化钾液	褐	褐	褐	暗灰褐色		不染～淡黄			黑	黑	黄～褐	黑	黑
氯化锌、碘液	紫红					黄	黄	黄	红～紫		黄	黄褐	
碘、硫酸、甘油溶液	暗蓝					黄	黄	不染～褐	暗蓝		深黄	暗蓝	蓝
间苯三酚、盐酸液				粉红～红		不染～褐		暗褐～黑					
醋酸铅、烧碱液	不染	不染	不染	不染	不染	不染～灰	暗褐～黑						
皮考啉酸	不染					黄	黄		不染		淡黄	黄	淡黄
迪维斯拉液	浅蓝			黄		未精炼黑、褐				蓝黑	绿～黄		
赫恩试剂							不染			不染～浅蓝	绿		
赫恩着色剂 I									浅紫	蓝	浅紫		
赫恩着色剂 II									不染	蓝	黄		
新洋红 W 试剂	蓝～紫蓝	蓝	蓝～紫蓝	蓝灰	紫	未精炼暗绿金色	黄	黄绿～褐	红紫	深蓝	黄绿～橙黄	黄绿	
孔雀石绿羟基胺红液	紫红	褐紫				绿	绿		红紫		淡绿	淡红褐	绿蓝

表 3.1-18 纤维系统鉴别



注：氯的检测：+有氯，−无氯。

编写：李守群（四川大学）

第2章　合成纤维的加工工艺

1　熔体纺丝工艺

熔体纺丝工艺主要包括纺丝熔体的制备和纺丝成形。

1）纺丝熔体的制备　对于切片纺丝，需要在纺丝前将切片干燥，然后加热至熔点以上、热分解温度以下，将切片制成纺丝熔体。直接纺丝则省去了铸带、切粒、切片干燥及再熔融等工序。

2）纺丝成形　熔体通过计量泵连续、定量而均匀地从喷丝板的毛细孔中挤出，再经过空气或水的冷却固化成为初生纤维。

1.1　切片干燥工艺

在合成纤维的生产过程中，切片通常都含有一定的水分。而纺丝则要求切片的含水率应尽可能低，因此，在纺丝前必须对切片进行干燥处理。

对不同种类的切片含水率的要求不同，干燥的目的、干燥的工艺过程和所采用的设备，都不尽一致，但也有很多共同之处。在涤纶和尼龙生产中，必须对切片进行干燥，对于聚丙烯切片，由于其本身不吸湿，回潮率为零，因而不需要干燥。

（1）切片干燥的目的

切片在熔融纺丝之前必须进行干燥，干燥的目的如下。

1）除去水分　切片中含有微量水分，在纺丝时也会汽化形成气泡丝，造成纺丝断头或毛丝，甚至使纺丝无法进行。在纺丝前必须先将湿切片进行干燥，干燥后的含水率根据纤维品种的不同而不同。对于聚酰胺6切片，干燥含水率一般低于0.05%；对于聚酯切片使其含水率从0.4%下降到0.01%（常规纺丝）以下或0.003%～0.005%（高速纺）。

2）提高结晶度及软化点　聚酯切片经干燥后，因发生结晶，其软化点大大提高，切片也变得坚硬，熔体质量均匀，不再发生环结阻料现象。

（2）切片干燥机理

湿切片含水存在于两部分：一部分是沾附在物料表面的非结合水，这种自由水分存在于切片表面或孔隙之中，较容易脱去；另一部分是与PET大分子以氢键结合的结合水，它与一定的干燥条件相平衡，不能完全脱除。

切片干燥包含两个基本过程：加热介质传热给切片，使非结合水分吸热并从切片表面蒸发；结合水分从切片内部迁移至切片表面，再进入干燥介质中。这两个过程同时进行，干燥过程曲线如图3.2-1所示。

在干燥前期，主要除去切片中的非结合水，干燥时间与干燥温度几乎成线性关系，温度越高，干燥时间越短。在干燥后期，主要除去切片中的结合水，切片内的水分扩散到表面后被除去。聚酯切片的干燥没有恒速干燥段，主要为降速干燥阶段。在降速干燥中，干燥速率随物料含水量的减少而降低，水分自物料内部向表面扩散的速率低于水分在表面的汽化速率，因此聚酯切片干燥控制因素是在切片内部的扩散。

（3）干燥过程伴随的物理及化学反应

1）结晶　切片在干燥过程中，当温度超过玻璃化温度时，无定形区内发生晶核增长和晶核产生，超分子结构发生变化，即产生结晶。聚酯在170～190℃时结晶速率最高，超过190℃，结晶速率反而随温度升高而下降。结晶对切片干燥速率有很大影响。在通常情况下，结晶会使干燥速率迅速大幅度下降。但采用高频电微波加热结晶，由于切片内外温度均匀，结晶对提高干燥速率十分有利。

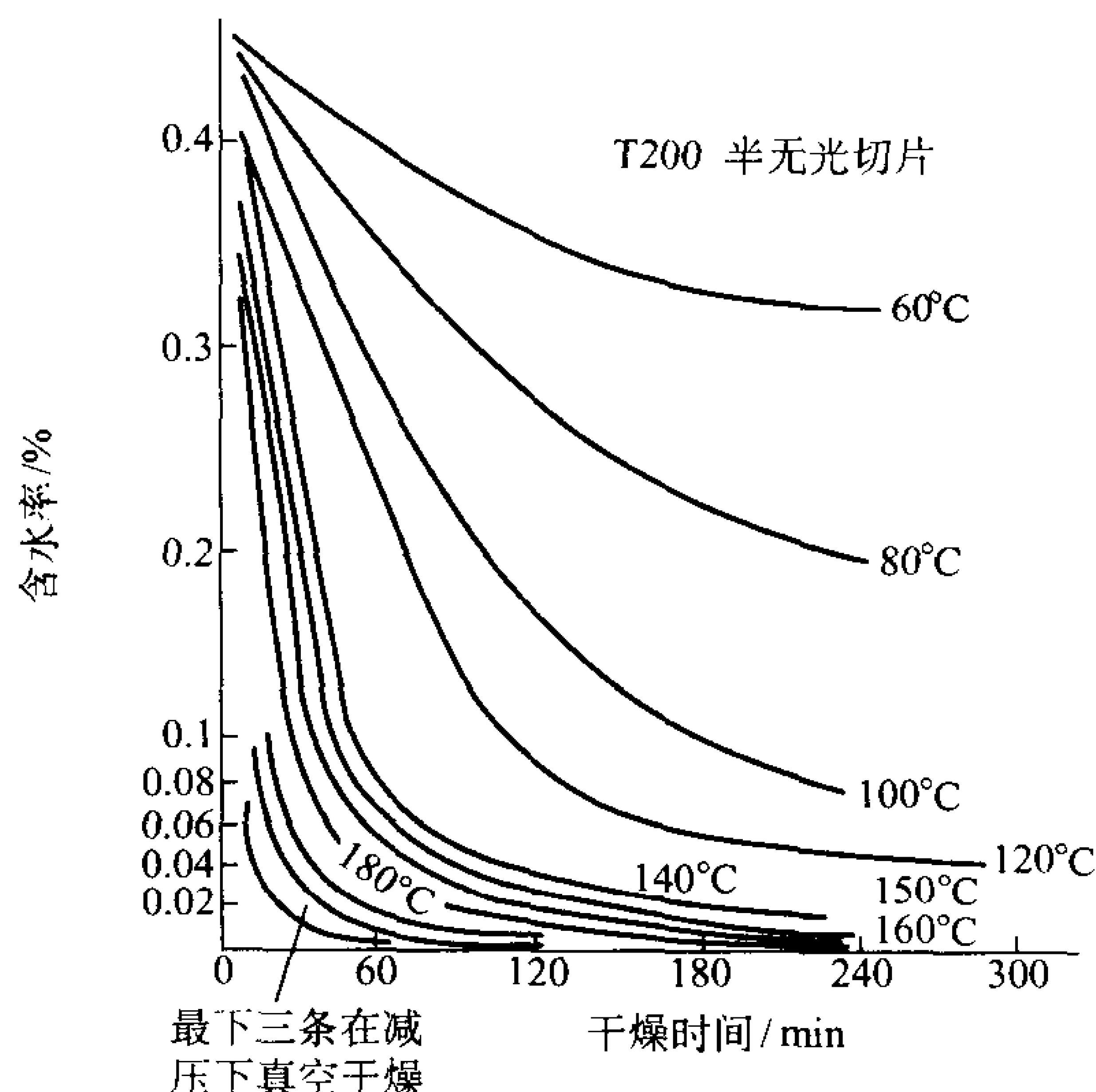


图3.2-1　切片经不同温度热风干燥时的干燥曲线

2）热氧化降解　在氧的存在下，尤其是用热风介质进行干燥时，PET大分子发生热氧化降解，平均分子量下降，大分子的端羧基和乙烯基增多。

3）高温水解　切片中存在水分，在较高温度下干燥时，PET发生水解。水解速率与切片中的水分含量及温度有关，水分含量越高，水解越快。

4）固相缩聚　是指在原料熔点（或软化温度）以下进行的缩聚反应。固相缩聚反应，使干切片的特性黏数有所增加，分子量分布相应变宽，造成纺丝纤维的强度不匀率增大等。PET发生固相缩聚反应的温度为180～250℃，通常切片干燥温度控制在180℃以下。

（4）切片干燥的工艺控制

1）温度　温度高则干燥速度加快，干燥时间缩短，干燥后湿切片的平衡含水率降低。但温度过高则切片易黏结，大分子降解，色泽变黄。在180℃以上易引起固相缩聚反应，影响熔体均匀性。因此，通常预结晶温度控制在170℃以下，干燥温度控制在180℃以下。

2）时间　干燥时间取决于采用的干燥方式和设备。对于同一设备，则干燥时间取决于干燥温度。在同一温度下，干燥时间延长则切片含水率下降，均匀性亦佳；但时间过长则PET降解严重，色泽变黄。

3）风速　风速提高则切片与气流相对速度大，干燥时间可缩短，但风速过大，则切片粉尘增多。风速选择还与干燥方式有关。例如沸腾干燥，需风速大，否则切片沸腾不起来，可用20 m/s以上的风速。而充填干燥则风速不能过大，否则把料床吹乱，不能保证切片在干燥器内均匀下降，通常风速为8～10 m/s。风速的选择与所用设备的大小、料柱高度、生产能力等亦有关。

4）风湿度　热风含湿率越低，则干燥速度越快，切片平衡水分越低。因此必须不断排除循环热风中的部分含湿空气，并不断补充经除湿的低露点空气。

1.2 纺丝工艺

(1) 短纤维的纺丝

1) 短纤维纺丝工艺特点

① 直接纺丝 大型聚酯、尼龙、腈纶短纤维厂几乎全部采用连续聚合直接纺丝工艺，大大提高了过程的连续化和自动化程度；丙纶有时候采用两步法。

② 纺丝设备大型化 现代聚酯短纤维生产线的生产能力大多为日产20~50 t，最大规模为日产100 t，甚至可达200 t以上。纺丝采用大型喷丝板其孔数达5 000~50 000孔；纺丝线集束线密度达30 000 dtex以上；短纤维常规纺丝速度在1 500~2 000 m/min之间。高速纺丝已实现工业化生产，纺丝直接制条技术也得到推广应用。

丙纶、尼龙的产量比涤纶小得多，但都朝着大型化的方向发展。

③ 品种多样化 短纤维的品种繁多，除棉型、毛型、中长型、高强低伸型外，还有异形纤维、有色纤维、超细纤维、三维卷曲纤维等品种，以提高短纤维产品的附加值。

2) 短纤维纺丝工艺流程及参数控制 短纤维纺丝工艺流程可分为常规纺丝和高速纺丝。

① 常规纺丝 短纤维常规纺丝工艺流程如图3.2-2所示。

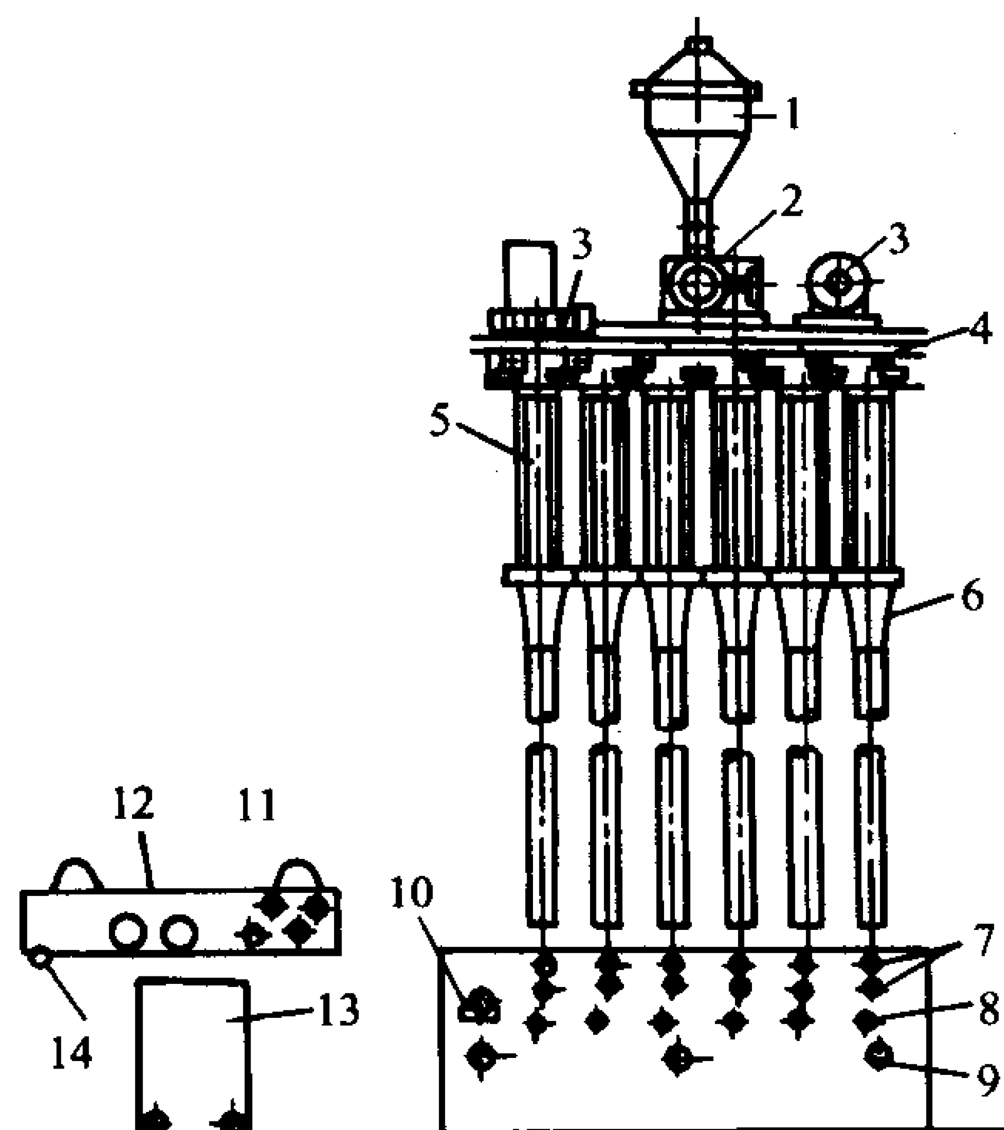


图3.2-2 短纤维常规纺丝工艺流程

1—切片料桶；2—螺杆挤出机；3—螺杆挤出机和计量泵传动装置；4—纺丝箱体；5—吹风窗；6—甬道；7—上油轮；8—导丝器；9—绕丝辊；10—总上油轮；11—牵引辊；12—喂人轮；13—盛丝桶；14—总绕丝辊

a) 纺丝温度 温度过高会导致熔体黏度下降，造成气泡丝；温度过低，则熔体黏度增大，造成熔体输送困难而出现漏浆现象，成形出现异常丝。

b) 纺丝压力 聚酯短纤维熔体纺丝压力为0.5~0.9 MPa，称为低压纺丝；15 MPa以上为高压纺丝。采用低压纺丝时，一般需升高纺丝温度，以改善熔体的流变性能，但易引起热降解；而采用高压纺丝时，由于组件内滤层厚而密，熔体在高压下强制通过滤层会产生大的压力降，使熔体温度升高。压力每升高10 MPa，熔体温度约升高3~4℃，因此采用高压纺丝可降低纺丝箱体的温度。在纺丝过程中，必须建立稳定的压力，若组件阻力随时间延长而增加较大，则可相应调低纺丝箱体温度以保证纺丝温度恒定。

c) 丝条冷却固化条件 冷却吹风有利于丝条均匀冷却，使丝条横截面结构均匀，吹风温度的选定与纺丝速度、产品线密度、设备特征等因素有关。

吹风速度对纤维成形的影响比风温和风湿更大，吹风速度的分布可为弧形或线形分布，均能达到良好的冷却效果。

d) 纺丝温度 聚酯短纤维纺丝速度为1 000 m/min时，后拉伸倍数约4倍；当纺丝速度增大到1 700 m/min时，后拉伸倍数的选择一般根据纺织加工的需要来确定，而其可拉伸倍数则取决于纺丝速度。为保证卷绕具有良好的后加工性能，常规纺短纤维的纺丝速度控制不超过2 000 m/min。

② 高速纺丝 随着高速纺丝技术的出现和发展，短纤维的高速纺丝已经实现工业化，以往的短纤维生产是采用一对喂人齿轮将纤维束贮于条筒中。但当纺丝速度高于2 500 m/min时，喂人齿轮常使丝束产生毛丝，且由于两只喂人齿轮高速旋转产生的空气涡流将丝束缠绕在喂人轮上。因此，对于短纤维的高速纺丝也只有2 000 m/min左右。近年来，丝束落入条筒的沉降速度问题已通过采用螺旋圈状沉降式布丝器而获得解决，促进了短纤维高速纺丝的工业化。

短纤维高速纺丝的特殊要求：短纤维的高速纺丝工艺原理与后面所讲的长丝高速纺丝相同，也有POY工艺与FOY工艺或纺丝-拉伸-卷曲连续化工艺。但由于短纤维在纺丝机上进行多位集束并喂人受丝机构，因此，高速化必须解决丝束喂人问题。另外，由于短纤维纺丝的泵供量大，纤维凝固时散热量也大，为了使丝条凝固均匀，一般采用环形吹风或中心吹风，以提高冷却的均匀性。

同时还要控制吹风速度、吹风温度、吹风湿度以及吹过丝条后的出风温度。

(2) 长丝的纺丝

1) 长丝的加工方法 聚酯长丝的加工方法按纺丝速度可分为常规纺丝、中速纺丝和高速纺丝；按工艺流程又有三步法、二步法和一步法等。聚酯高速纺丝技术也可采用连续缩聚直接纺丝法。常规纺丝或中速纺丝只能制取未拉伸丝，需经拉伸、热定形等后处理工序才能制得具有实用价值的长丝（三步法）。而高速纺丝不仅能制备具有一定取向度的POY（预取向丝），还可采用一步法制取具有高取向和高结晶度的FDY（全拉伸丝），或在超高速纺丝速度下制取FOY（全取向丝），FDY和FOY卷绕丝可不经后加工而直接应用。

聚酰胺纺丝过程与聚酯纺丝基本相同，只是由于聚合物的特性不同而使得工艺过程及其控制有些差别。20世纪70年代后期，聚酰胺的熔体纺丝技术有了新突破，即由原来的常规纺丝（1 000~1 500 m/min）发展为高速纺丝（3 000~4 000 m/min），使所得的卷绕丝由原来结构和性能都不太稳定的未拉伸丝（UDY）转变为结构和性能都比较稳定的预取向丝（POY）。进入80年代，在聚酰胺纤维生产中已成功地应用高速卷绕头（机械速度可达6 000 m/min）一步法制取全拉伸丝（FDY）。目前从国外生产发展情况看，聚酰胺纤维的常规纺丝已逐步为高速纺丝所取代。

聚丙烯长丝的纺丝原理和设备与聚酯和聚酰胺纤维基本相同，但工艺控制有些差别。

长丝纺丝工艺路线分类如下。

① 常规纺丝 又称低速纺丝。纺丝速度1 000~1 500 m/s，卷绕丝称为未取向丝（UDY）。UDY的剩余拉伸倍数为3.5~4，采用低速拉伸工艺，最终产品为DY或DTY或ATY。

② 中速纺丝 纺丝速度为1 800~2 500 m/s，卷绕丝称为半预取向丝（MOY）。

③ 高速纺丝 聚酯的高速纺丝的纺丝速度为3 000~3 500 m/min。卷绕丝为预取向丝（POY）。在高速下，纤维产生一定的取向度，结构比较稳定。剩余牵伸倍数为1.3~1.7。由于尼龙纤维的结构与聚酯不同，为了避免卷绕丝在卷装上发生过多的松弛而导致变软、崩塌，故其相应的高速纺丝速度必须达到4 200~4 500 m/min。

④ 全拉伸丝　全拉伸丝（FDY）生产工艺采用低速纺丝、高速拉伸且两道工序在一台纺丝拉伸联合机上完成。纺丝速度为900m/min，拉伸比为3.5。

⑤ 高取向丝　高取向丝（HOY）亦称全取向丝（FOY）。纺丝速度为5 500 ~ 6 000 m/min。

2）长丝的纺丝工艺特点

① 对原材料的质量要求高　原料切片（或熔体）的质量和可纺性与产品质量密切相关。由于长丝纺丝温度高，熔体在高温下停留时间长，因此要求切片含水率低。聚酯常规纺长丝切片的含水率不大于 80×10^{-6}（纺短纤维时切片含水率为 200×10^{-6}）。还要求干切片中粉末和粘连粒子少；干燥过程中的黏度减小，干燥均匀性好。

② 工艺控制要求严格　长丝生产过程中，为了保证纺丝的连续性和均一性，需严格控制工艺参数。如熔体温度波动不超过1℃，侧吹风风速差异不大于0.1 m/s，纺丝张力要求稳定等。

③ 高速度、大卷装　聚酯长丝的纺丝卷绕速度为1 000 ~ 6 000 m/min。在不同卷绕速度下制得的卷绕丝具有不同的性能。

3）长丝的纺丝工艺流程

① 常规纺丝工艺　长丝常规纺丝工艺流程如图3.2-3所示。

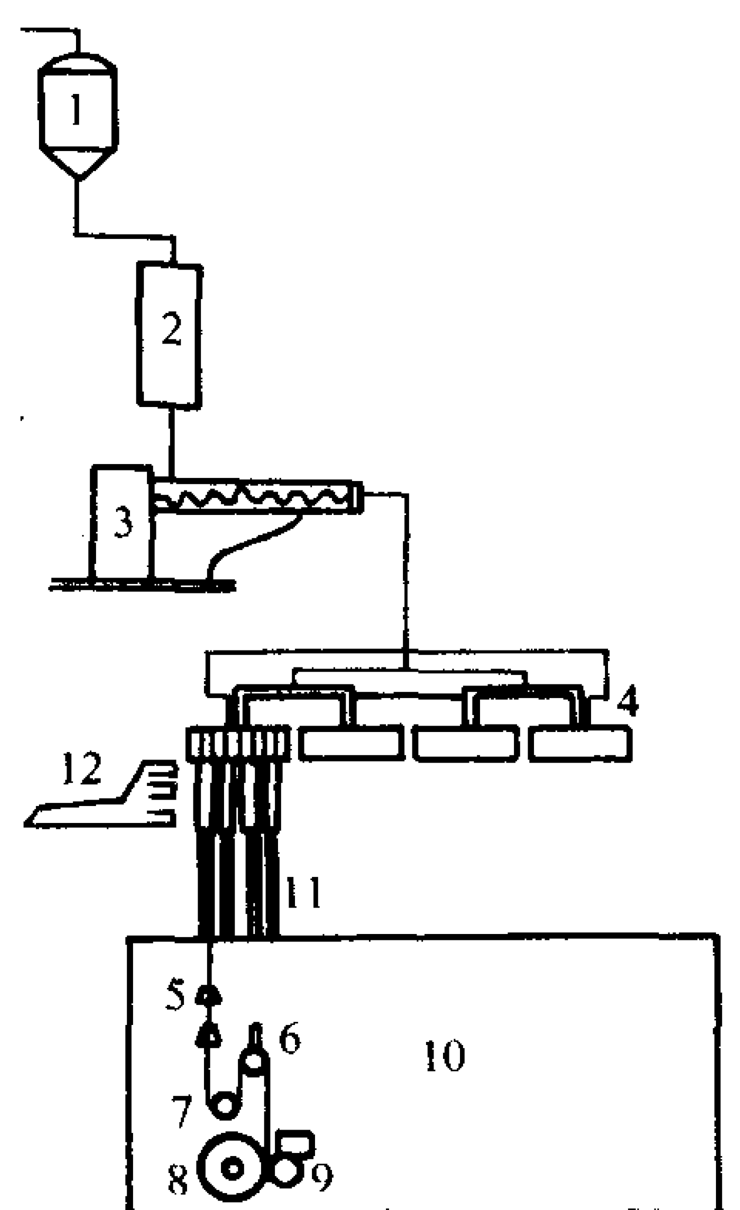


图3.2-3　长丝常规纺丝工艺流程

1—切片料仓；2—切片干燥机；3—螺杆挤出机；4—箱体；5—上油轮；6—上导丝盘；7—下导丝盘；8—卷绕筒子；9—摩擦辊；10—卷绕机；11—纺丝甬道；12—冷却吹风

a）纺丝温度　涤纶熔体纺丝温度一般控制在280 ~ 290℃范围内，视切片黏度和挤出量进行调节。随纺丝温度升高，熔体的流动黏度逐渐降低，熔体的均匀性和流变性能变好，可纺性得到提高。但熔体温度不能过高，否则会加剧熔体的降解，影响纺丝的正常进行及产品质量。

b）螺杆挤出压力　用于克服熔体在管道和混合器等设备内的阻力，以保证计量泵有一定的入口压力。

c）冷却条件　长丝纺丝一般采用侧吹风的冷却方式。风速对卷绕丝的结构和性能有较大的影响，不同线密度的丝条，对冷却风速有不同的要求，一般情况下，吹风速度随丝条线密度增大而提高。

d）卷绕速度　它是影响卷绕丝预取向度的重要因素。卷绕速度越高，卷绕丝预取向度越高，后拉伸倍数越低。常规纺长丝的最佳纺丝速度为900 ~ 1 200 m/min。

② 预取向丝的纺丝工艺　在常规纺丝生产中，由于纺丝速度低，故生产能力的提高受到限制，且得到的初生丝取向度低，结构不稳定，性质随放置时间的长短差异很大，因此不能直接用于变形加工。

高速纺丝的主要特点如下。

a）提高纺丝机的产量　由于高速纺丝比普通纺丝的纺速高2 ~ 4倍，因而喷丝孔的吐出量大，单机生产能力高。

b）预取向丝的结构稳定性好　常规纺的DTY随放置时间的增加，纤维的性质发生很大的变化；而POY由于有一定的取向度，结构比较稳定，随放置时间和条件的变化，其性质变化甚微。

c）纺丝过程抗外界干扰性强　随着纺丝温度的升高，纺丝张力增大，纺丝过程受外来的干扰相对减少，有利于提高成品纤维的均匀性，从而改进了纤维的力学性质和染色性质。

d）POY适合用内拉伸法生产DTY　由于POY的预取向度比较高，后拉伸倍数较小，这样可以省去投资多、占地大、用人多的拉伸加捻工序。可以将拉伸和变形在拉伸变形机中一步完成，得到DTY。由于减少了半成品丝的卷绕和退卷，不但降低了生产成本，而且提高了产品质量。

高速纺丝生产POY的生产工艺流程一般有切片纺丝（见图3.2-4）和直接纺丝两种，分别与常规纺丝相似。

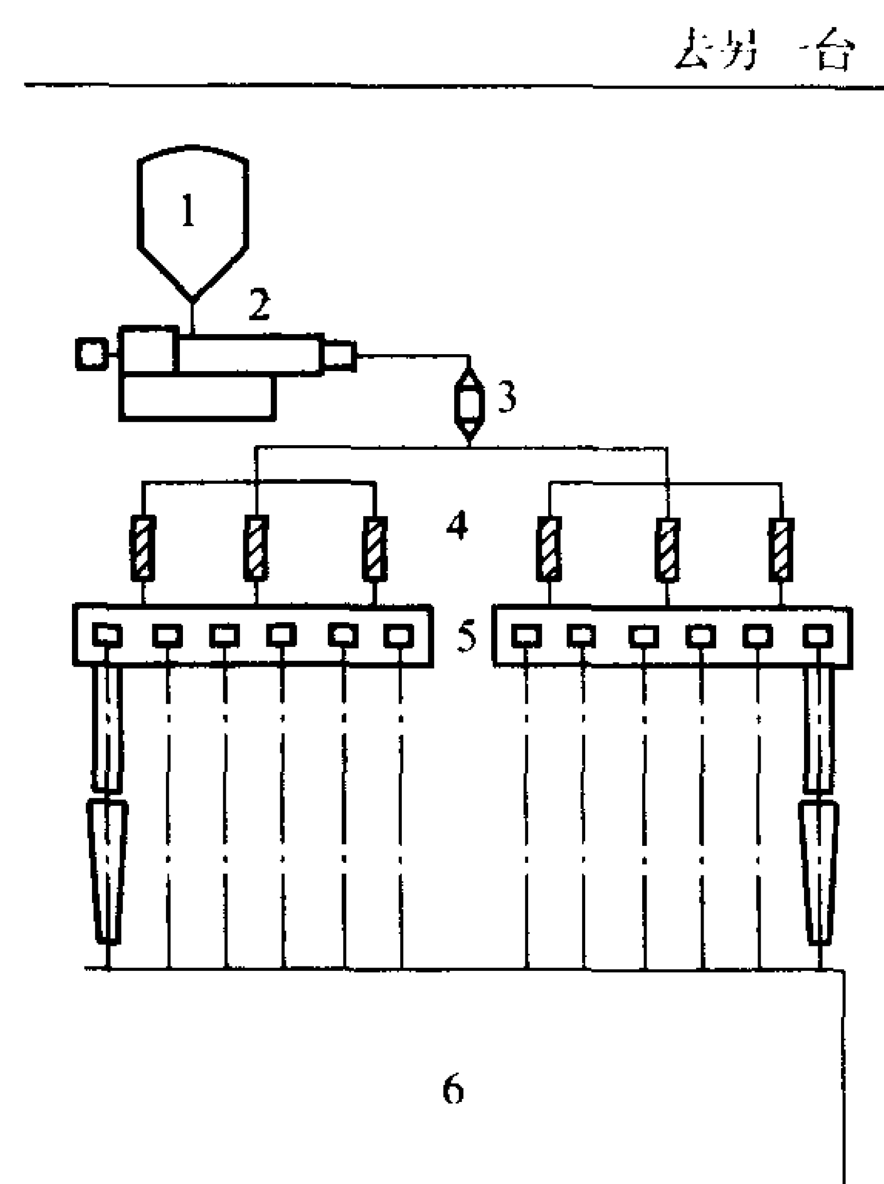


图3.2-4　切片纺丝

1—料斗；2—挤出机；3—过滤器；4—静态混合器；5—纺丝箱体；6—卷绕机

生产工艺过程控制以下主要参数。

a）对切片的质量要求　POY纺丝对切片的特性黏数和含水率要求较严格。

b）纺丝温度和压力　高速纺丝螺杆各区温度的控制与常规纺丝基本相同；但由于纺丝速度的提高，要求熔体有较好的流变性能，故POY纺丝温度比常规纺丝更高。

c）冷却吹风条件　高速纺丝时，冷却吹风条件对丝条凝固动力学的影响明显减弱。

d）卷绕速度　POY的纺丝速度影响丝条的结构和性能，随着纺丝速度的提高，POY的密度和双折射率也增大。若纺丝速度过高，则丝条后加工性能变差；若纺丝速度偏低，则丝条张力过小，达不到要求的预取向度。聚酯长丝的高速纺丝速度一般为3 200 ~ 5 000 m/min，这样的纺速得到的卷绕丝有了一定的取向，但是结晶还未充分发展，这有利于后加工。

尼龙长丝的高速纺丝设备与聚酯基本相同，但两者纺丝工艺却有差别。聚酰胺6的纺丝温度为265～270℃，纺丝速度在4 000～5 200 m/min。冷却成形条件与聚酯基本相同。

③ 全拉伸丝的生产工艺　全拉伸丝FDY的生产是在POY高速纺丝过程中引入有效拉伸，当卷绕速度达到5 000 m/min以上时，便可获得具有全取向结构的拉伸丝。故FDY的生产工艺是纺丝-拉伸-卷绕一步法连续工艺。

FDY生产工艺流程如图3.2-5所示。

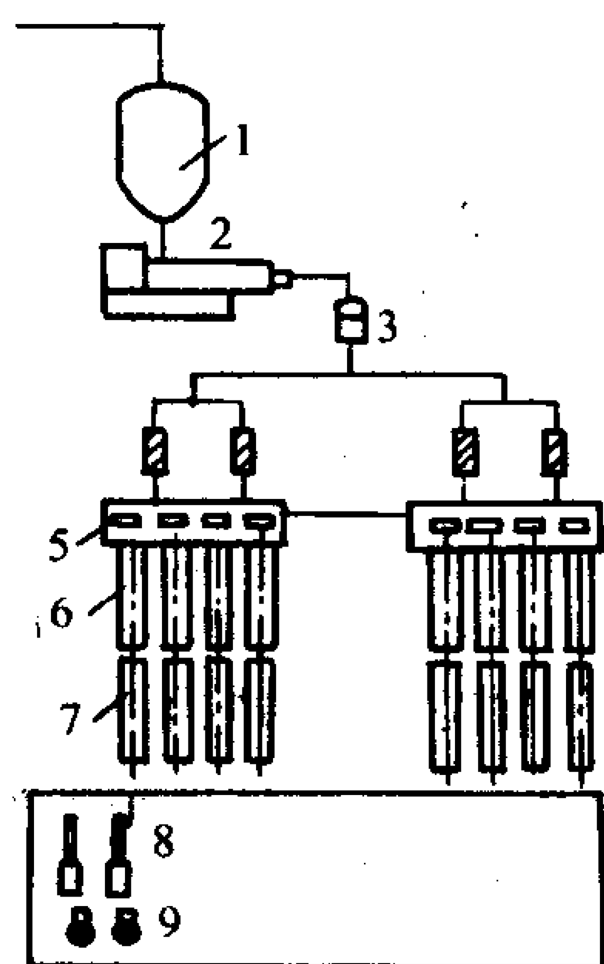


图3.2-5　聚酯FDF生产工流程示意图

1—切片料桶；2—挤出机；3—预过滤器；4—静态混合器；5—纺丝组件；6—侧吹风窗；7—纺丝甬道；8—拉伸辊；9—卷绕头

如图3.2-5所示，FDY的生产工艺过程与POY极其相似，只是在纺丝机上配置一对热辊，丝条在两热辊之间进行高速拉伸，并在第二热辊上加热定形，从而获得高取向和高结晶结构的拉伸丝。

生产工艺参数及控制如下。

a) 切片　FDY的纺丝特征是大吐出量和高倍率的喷丝头拉伸，且纺丝速度极高，因而纺丝工艺要求比POY纺丝严格。如切片含水率要求比纺POY更低，对于熔体中的凝聚粒子和杂质含量要求更严。

b) 纺丝温度　由于FDY纺丝速度高，要求熔体有良好的流变性能，故纺丝温度要比纺POY高。

c) 冷却条件　与POY纺丝基本相同。

d) 拉伸条件　FDY的拉伸借助于拉伸卷绕机上的一对拉伸辊。丝条在第一拉伸辊上的速度必须达到POY纺丝速度，第二拉伸辊的速度需控制在拉伸比小于2的范围内。

FDY需进行热拉伸，通常采用一对热辊。为使丝条在热辊上均匀受热，要求辊筒表面温度均匀一致，并需使丝束在热辊上的位置不变。

FDY的生产采用高速纺丝并紧接高速拉伸，故丝条所受张应力较难松弛。为了使拉伸后的丝条得到一定程度的低张力收缩，故卷绕速度一般要低于第二拉伸辊的速度。

e) 网络度　FDY是以一步法工艺生产的全拉伸丝，由于在高速卷绕过程中无法加捻，因此在拉伸辊之后装有空气网络喷嘴，使单丝抱合缠结。

④ 全取向丝的生产工艺　全取向丝（FOY）是采用6 000 m/min以上的纺丝速度而获得的具有全取向结构的长丝。FOY的生产技术称为超高速纺丝技术。此法要求设备制造精度极高，投资和维修费用过大。

一般超高速纺丝速度大于6 000 m/min，它具有以下特点。

a) 纺程上凝固点位置随纺丝速度而变化　纺程上丝条凝固点的位置与纺丝速度有关。纺丝速度提高，凝固点位置移向喷丝板。

b) 纤维截面上径向温度梯度增大　随纺丝速度的提高，丝条表面和中心的温差增大，丝条表面的取向度比中心的取向度大得多，导致内外层交界处产生裂缝和裂纹，形成不同结构的皮芯层。因而全取向丝（FOY）的强度低于常规二步法的全拉伸丝。

c) 具有微原纤结构　纺丝速度为6 000～10 000 m/min之间制取的FOY具有微原纤结构。这是由于晶区和无定形区相互连接并呈周期性分布的结果。在超高速纺丝条件下，由于高拉伸应力的作用使大分子链产生取向和热结晶而形成微原纤结构。

d) 高速纺丝中的细颈现象　在超高速纺丝过程中，发现有类似于固体纤维（UDY）拉伸时的细颈现象。

⑤ 工业用丝的纺丝工艺　工业长丝主要用于制作轮胎帘子线、涂层织物、传送带、V带、绳网、高速缝纫线等工业用织物及非织造布等。

聚酯工业用长丝生产工艺流程如图3.2-6所示。

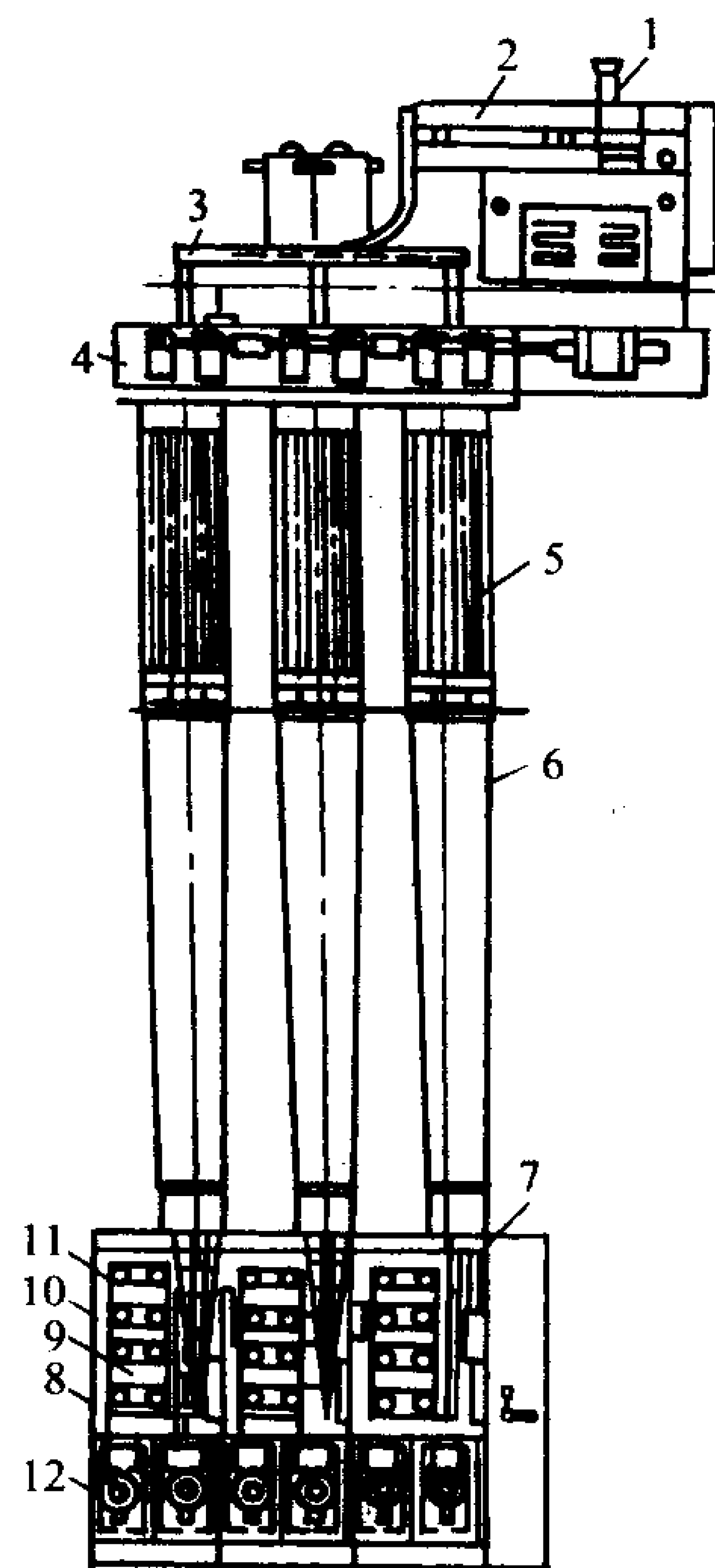


图3.2-6　聚酯工业用长丝生产工艺流程图

1—切片料斗；2—螺杆挤出机；3—熔体分配管；4—纺丝箱体；5—冷却成形室；6—甬道；7—上油装置；8—第一拉伸辊；9—第二拉伸辊；10—第三拉伸辊；11—第四拉伸辊；12—卷绕

由图3.2-6可知，工业用长丝纺丝－拉伸一步法的工艺流程类似于民用丝FDY的工艺过程。高黏度切片经螺杆挤压熔融后，通过喷丝板形成的熔体细流在冷却风中凝固成形。在纺丝过程中采用数组加热导辊进行多步拉伸，并在加热辊上定形，再卷绕成筒。

纺丝工艺参数及控制如下。

对原料的要求如下。

a) 分子量高、分布窄　分子量分布越窄，其数均分子量越高，纤维强度越高。

b) 热稳定性好，末端羧基含量少，在制备工业用长丝时，由于聚酯的黏度高，流动性差，经受高温的时间长，因此，只有提高其耐热性，提高熔体均匀性。

c) 杂质、水分等含量低　在高温下，水分易使聚酯大分子水解，端羧基含量增加，致使分子量降低，因而影响成品质量，因此聚酯切片经干燥后的含水率愈低愈好。

纺丝条件如下：为使丝条能经受高倍多级拉伸，常在纺丝组件之下加装一加热套筒，对此喷丝板的熔体细流加热，热风的温度为310~320℃，以延迟丝条的冷却，这相当于温度梯度的再拉伸作用。目前FDY工业长丝的卷绕速度为4 000 m/min,最大可达6 000 m/min。

聚酰胺帘子线一般采用切片法生产。在生产中，聚合至拉伸的工艺与普通长丝基本相同，但在某些工序上有一些不同之处。成纤聚合物需使用高黏度、高分子量的聚酰胺，采用高压纺丝法，可在较低温度下纺丝，有利于产品质量的提高。

为了提高帘子线的耐热性，纺丝前在干燥好的切片中加入防老剂等添加剂，同时加入润滑剂以减少螺杆的磨损，并使切片在螺杆中输送通畅，有利于防止环结。

多数厂家采用纺丝-拉伸联合机，其卷绕速度在1 500 m/min以上，少数厂家采用高速纺丝法。重旦拉伸机一般为双区热拉伸机。

1.3 熔纺纤维的后加工

(1) 短纤维的后加工

聚酯短纤维生产大多采用常规纺丝法，纺丝速度较低，所得卷绕丝为UDY或POY。由于取向度低，强度很低，而伸度高达百分之几百，故其纤维结构不稳定，物理-力学性能差，无实用价值。必须进行后加工使纤维获得足够的强度和适合的伸度，以满足使用要求。

视纤维品种不同，后加工流程和设备均有差异。目前国内生产的聚酯短纤维有普通型和高强低伸型，相应后加工也有两种。短纤维后加工流程较长，需在多台机器上完成，一般将多台后加工设备配套成为后加工联合机，如图3.2-7所示。

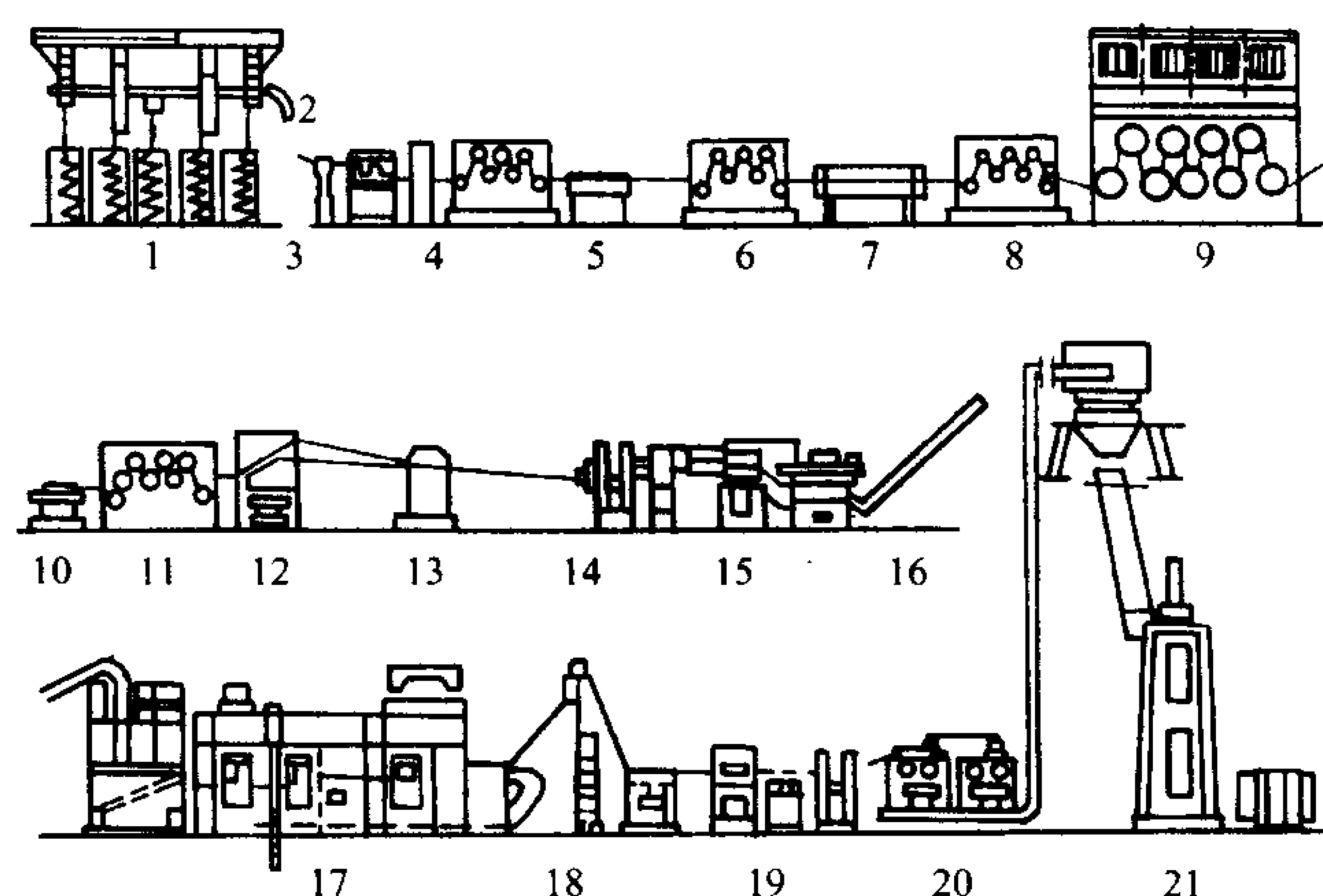


图3.2-7 短纤维后加工工艺流程示意图

1—集束架；2—导丝架；3—八辊导丝机；4— 一道七辊；5—油剂浴加热器；6—二道七辊；7—热水或过热蒸汽加热器；8—三道七辊；9—紧张热定形机；10—油冷却槽；11—四道七辊；12—叠丝架；13—二辊牵引机；14—张力架；15—卷曲机；16—皮带输送机；17—松弛热定形机；18—捕结器；19—三辊牵引机；20—切断机；21—打包机

聚酯短纤维后加工主要由集束、拉伸、定形、卷曲、上油、切断和打包等工序组成。

上述工艺流程适用于高强低伸型短纤维的生产，若生产普通型纤维，则不需要经过紧张热定形机和油冷槽部分。

聚酯短纤维后加工工艺及参数控制如下。

1) 初生纤维的存放及集束　刚成形的初生纤维其预取向度不均匀，需经存放平衡，使内应力减小或消除，预取向度降低，卷绕时的油剂扩散均匀，从而改善纤维的拉伸性能。

2) 拉伸　拉伸工艺采用集束拉伸，即把数十万分特至百余万分特的短丝集成粗丝束，在拉伸机上以100~300 m/min的速度拉伸至具有一定细度和均匀度的纤维。拉伸是依靠各拉伸机之间的速度差异来完成的。拉伸是后加工过程中最重要的工序，拉伸的工艺条件包括拉伸温度、拉伸介质、拉伸速度、拉伸倍数及其分配。丝束进入拉伸机前要求预张力均匀，进入拉伸机后要求拉伸点稳定、拉伸倍数恒定、上油均匀。

① 拉伸温度　拉伸温度与介质对拉伸点控制有较大的影响。在拉伸温度低于 T_g 时，拉伸性能不好，甚至不能正常操作，因此第一级拉伸温度一般控制在 T_g 以上，但不应过高地超过 T_g，以防止发生流动变形。

② 拉伸速度　在二级拉伸工艺中，丝束的拉伸是通过三台拉伸机来完成的。一般用第三台拉伸机的出丝速度 V_3 作为拉伸速度，有时也用第一台拉伸机的丝束喂入速度 V_1 作为拉伸速度，此时必须加以说明。在讨论拉伸速度对拉伸过程的影响时，必须保持拉伸倍数不变。

③ 拉伸倍数及其分配　拉伸倍数主要根据成品强力要求及最大拉伸倍数来决定。拉伸倍数应选择在自然拉伸倍数和最大拉伸倍数之间，若拉伸倍数小于自然拉伸倍数，则被拉伸纤维中细颈尚未扩展到整个纤维，必然包含较多的未拉伸丝，这样的纤维没有实用价值；而当拉伸倍数达到最大拉伸倍数时，纤维就要断裂。

④ 拉伸点的控制　通常把拉伸过程中出现细颈的位置称作拉伸点。由于各单根纤维的细颈不可能同时在一个位置上产生，而往往在2~3 cm的区域内展开，因此，确切地说应称为拉伸区，在生产上希望拉伸点（区）的距离越短越好。

3) 热定形　其目的是消除纤维的内应力，提高纤维的尺寸稳定性，并且进一步改善其物理-力学性能。热定形是合成纤维后加工的重要工序之一。热定形的目的是消除纤维在拉伸过程中产生的内应力，使大分子发生一定程度的松弛，提高纤维的结晶度，改善纤维的弹性，降低纤维的热收缩率，使其尺寸稳定。热定形可以在张力下进行，也可以在无张力下进行，前者称为紧张热定形（包括定张力热定形和定长热定形），后者称为松弛热定形。影响热定形的主要参数是定形温度、时间及张力。

4) 卷曲　合成纤维的卷曲有机械卷曲法和化学卷曲法两种。

机械卷曲法是在热水或水蒸气加热下，通过机械挤压卷曲，这种卷曲仅是纤维外观上的卷曲，纤维内部结构变化不大。且这种卷曲是折叠式的，卷曲稳定性也较差。

化学卷曲法又称纺丝卷曲法，是在纺丝过程中形成卷曲纤维的一种方法。它是利用特殊的凝固成形条件，造成纤维截面的不对称性而形成卷曲；也可采用双组分纺丝法，纺制复合纤维。用这种方法制得的纤维卷曲度高而稳定，且具有天然纤维的卷曲性能。

卷曲效果的衡量标准是卷曲数、卷曲度、卷曲的均匀性。

5) 切断　短纤维的长度由纤维的品种决定。通常，棉型短纤维的名义长度为38 mm，毛型为90~120 mm，中长纤维长度介于棉型与毛型之间，一般为51~76 mm。切断纤维主要控制长度偏差，超倍长纤维量以及黏结丝（或称并丝）量等几个指标。

6) 打包　是短纤维生产的最后一道工序，将短纤维打

成一定规格和重量的包，以便运送出厂。

(2) 长丝的后加工

近年来，由于对工业和民用长丝的迫切需求，聚酯长丝生产的发展很快。与短纤维一样，聚酯长丝纺丝成形后，必须经过一系列后加工，才能进行纺织加工并具有实用价值。

以POY为原料经过后加工制得的产品，主要有普通长丝、假捻变形丝（高弹丝）和空气变形丝以及其他差别化长丝，如网格丝、混纤维丝等。

1) 拉伸丝　普通长丝又称拉伸丝，主要用常规纺的UDY进行加工。

聚酯长丝后加工主要参数如下。

① 拉伸倍数　由冷拉伸盘和热盘的线速度之比确定，要大于卷绕丝的自然拉伸比，小于最大拉伸比，一般为3.5～4.2倍。

② 拉伸温度　指热盘温度，要求高于纤维玻璃化温度10～20℃，一般控制在（80～90）℃±10℃。在此范围内温度变化对纤维强度无明显影响；但随着温度升高，拉伸倍数可以增大、结晶度升高、拉伸应力下降、毛丝减少、染色不均率增加。

③ 拉伸速度　一般控制在800 m/min左右，过高的拉伸速度容易出现毛丝。

④ 定形温度　指热板温度或夹缝温度，一般控制在180℃左右。

2) 假捻变形法丝　是弹力丝的一大品种。弹力丝是一种长丝变形纱，是以长丝为原料，利用纤维的热塑性，经过“变形”和热定形而制得的高度卷曲蓬松的新型纱。在长度方面，伸缩性相当于原长的数倍。在蓬松性方面，较原丝提高数十倍，使长丝的外观和性能都有很大改变。假捻变形法是将加捻、热定形、解捻这三个过程在同一台机器上完成，生产效率大大提高。

弹力丝的制造方法如下。

① 交络法　是将两根长丝交络加捻、定形后再分开以制取弹力丝。

② 填塞法　是用一对喂入辊，将长丝挤入填塞箱内，挤成卷曲状后，从箱内排出，形成弹力丝。

③ 赋形法　是用一对齿轮状啮合辊，将长丝压成齿形卷曲；擦边法是将长丝在一定张力下，擦过刀口，使丝一边受损伤而发生卷曲。

④ 空气变形法　也称吹捻法，是借助高速气流，将长丝的各根单丝吹乱，形成卷曲状态。假捻法则是依靠假捻锭组的高速旋转，使紧贴于假捻器表面的丝加捻，定形后再解捻，使丝呈螺旋形卷曲状态。

3) 拉伸假捻变形　拉伸假捻法是将纤维生产过程中的拉伸和拉伸假捻变形加工相结合，在同一机器上一次完成的方法。用这种方法生产的弹力丝称为拉伸变形丝——DTY。

拉伸假捻法按其拉伸和变形相结合的方式可以分为两类。一类是拉伸和假捻变形分别在两个区域内相继完成，即二步法拉伸变形。由于这种方法的拉伸发生在变形区外，所以又称为外拉伸假捻变形法。另一类是拉伸和变形不但在同一机器上完成，而且发生在同一时间、同一区域内，即一步法拉伸变形。由于拉伸在变形区内完成，所以又称为内拉伸假捻变形法。

4) 网络丝　是指丝条在网络喷嘴中，经喷射气流作用，单丝互相缠结而呈周期性网络点的长丝。网络加工对改进合纤长丝的极光效应和蜡状感有良好的效果。网络丝的用途广泛，如织造时可免去上浆、代替并捻或加捻、提高卷绕丝的加工性能、改善卷装或用于制造不同类型的混纤丝等。

2 湿法纺丝工艺

2.1 湿法纺丝原液的制备

纺丝原液的制备有两种方法：一步法，直接采用聚合反应后获得的高聚物溶液作为纺丝原液；二步法，选择适合的溶剂将预先制成的颗粒状或粉末状固体高聚物溶解制得纺丝原液。目前采用湿法纺丝的成纤高聚物，只有聚丙烯腈既可采用一步法如硫氰酸钠一步法均相溶液聚合，也可采用二步法进行纺丝，其他品种还无法采用一步法生产工艺来获得纺丝原液。

纺丝原液的制备首先是将聚合获得的固体高聚物用适当的溶剂进行溶解。用于制备纺丝原液的溶剂必须满足：在适宜的温度下有良好的溶解性能，并使所得高聚物溶液在尽可能高的浓度下具有较低的黏度；沸点适当；具有足够的热稳定性和化学稳定性，并易于回收；应尽量无毒和无腐蚀性，并不会引起高聚物分解或发生其他化学变化。由于溶解所需时间较长，生产中常采用间歇式分批操作的溶解机，它由带有夹套的圆筒形机身、搅拌器和传动机构等组成。

溶解后的溶液在纺丝前一般还要经过混合、过滤和脱泡等工序，以保证纺丝原液质量均一，并去除原液中的不溶性微粒、机械杂质和气泡，这样才能顺利纺丝。这些工序所用的设备统称为纺前准备设备，主要有混合设备、过滤装置、脱单体、脱泡设备等。

2.2 纺丝工艺

1) 纺丝细流的凝固成形　纺丝原液由喷丝头喷出进入凝固浴后，原液细流的表层首先与凝固浴接触而很快凝固成皮层，凝固浴中的凝固剂不断通过这一皮层扩散至细流内部，而细流中的溶剂也通过皮层扩散至凝固浴中。由于双扩散的不断进行，使皮层不断增厚，当细流中间部分溶剂浓度降低到某一临界浓度以下时，发生相分离，聚合物从溶液中沉淀析出，构成初生纤维的芯层。如果进入单纤维中的凝固剂比从单纤维中扩散出来的溶剂多，则纤维发生溶胀，成品纤维的横截面一般为圆形，有时还有空腔。如果扩散出来的溶剂比渗入的凝固剂多，则发生收缩，这时如果皮层尚处于柔软的可塑态，则横截面仍为圆形；如果皮层已较坚实，则纤维截面萎缩成哑铃形。

2) 湿法纺丝工艺控制　湿法纺丝中需要控制的工艺条件主要包括：纺丝原液中聚合物的浓度、凝固浴中溶剂的含量、凝固浴的温度、凝固浴循环量、丝条在凝固浴中的浸长（停留时间）、初生纤维的卷绕速度等。

2.3 湿法纺丝的后加工工艺

湿法纺丝由于纺丝工艺的不同，使得后加工的工艺流程不仅与熔体纺丝有所不同，而且随产品种类、品种的不同相互之间也有差别。如聚丙烯腈的后加工包括拉伸、水洗、致密化、卷曲、热定形、上油、干燥、打包等工序，按工艺路线分又有先水洗后拉伸，或先拉伸后水洗两种类型。而聚乙烯醇的后加工通常包括拉伸、热定形、缩醛化、水洗、上油、干燥等工序。

1) 拉伸　拉伸的目的是提高纤维大分子取向度，改善物理力学性能。不同纤维品种或者即使同种纤维可以根据不同纺丝工艺和要求采用不同的拉伸方式，如聚丙烯腈纤维可以先预热拉伸然后沸水或蒸汽浴拉伸；而聚乙烯醇纤维可以先导杆拉伸、导盘拉伸、湿热拉伸再干热拉伸等。

2) 水洗　水洗的目的是为了去除初生纤维中所含有的一定量溶剂，如果不去除这部分溶剂，会使纤维手感粗硬、色泽灰暗、加工中纤维发黏、干燥和热定形时纤维容易发黄，特别是在以后的染色过程中更会产生不良影响。为了保证纤维后加工的需要，通常要求水洗后纤维上的残余溶剂含

量不超过0.1%。水洗工序所用的水必须是脱盐水，可以先拉伸后水洗，也可以先水洗后拉伸。

3）上油　水洗后的纤维上已不含有影响其外观或性能的杂质，但由于摩擦因数大，手感发涩，静电现象严重，切断时纤维容易附着在沟轮上，并且影响纤维纺织加工性能。上油的目的就是为了提高可纺性。上油的方式可采用浸渍法，也可采用辊子定量给油，前者比后者上油均匀。

4）干燥致密化　干燥致密化的目的是消除内应力和纤维内部存在的缺陷，提高尺寸稳定性和纤维纺织加工的可纺性及物理力学性能，另外还可以消除在纺丝凝固过程中由于溶剂及沉淀剂相互扩散所引起的结构不均匀，以及由此而发生的为数众多、大小不等的空洞及裂隙结构，进一步提高纤维的染色均匀性。干燥致密化一般采用空气作为干燥介质，干燥温度应高于初级溶胀纤维的玻璃化温度，在实际生产中，干燥机中各区的温度是随着过程的延续而逐步降低的。干燥致密化时纤维所受张力可以是长度固定、完全不能进行轴向收缩的紧张态，或稍有张力、可有一定程度收缩的半紧张态，或自由收缩的松弛态。

5）热定形　干燥致密化后，还需要通过热定形进一步改善纤维的超分子结构，从而提高纤维的形状稳定性和改善纤维的钩强、钩伸以及染色性能、纺织加工性能。热定形的传热介质主要有热板、空气浴、水浴、饱和蒸汽或过热蒸汽浴等五种。

6）卷曲　卷曲是为了增加纤维抱合力，改善其纺织加工性能，同时也改善纤维的柔软性、弹性和保暖性。主要采用机械卷曲方法来实现。

图3.2-8为干燥、预热和干热拉伸设备。

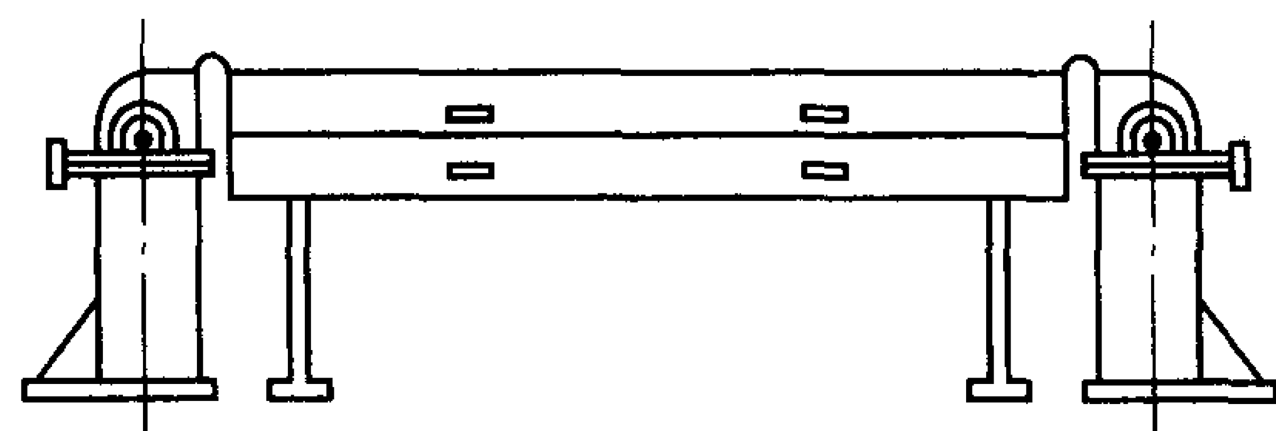


图3.2-8　干燥、预热和干热拉伸设备

3　干法纺丝工艺

3.1　干法纺丝原液的制备

在纺丝原液制备过程中，最主要的步骤是溶解，溶解的好坏直接影响纺丝原液的质量和纤维的性能。将经过合格干燥的聚合物细粉先在喷淋室内喷入溶剂，使聚合物润湿而溶胀，然后在带有搅拌和加热装置的溶解釜、捏合机或混合槽内进一步加热溶解，使聚合物最终均匀分散在溶剂分子中，形成充分溶解和均匀的纺丝原液。干法纺丝原液的浓度通常在18%～45%。

3.2　纺丝工艺

1）纺丝原液过滤　通过溶解制备的纺丝原液中还含有少量未溶物、溶胀聚合物和机械杂质等，为保证纺丝顺利进行，防止堵塞喷丝头和挤出液流紊乱，必须采用过滤方法去除。

纺丝原液的过滤是用并联的板框压滤机进行过滤，为满足纺丝要求，滤布采用三层无纺布，两边各包一层尼龙布，用来过滤掉原液中的杂质及在原液加热器中产生的凝胶粒子，为确保原液输送速度和避免产生凝胶，压滤器带热水夹套，内通热水，防止板框内原液温度与输送时温度波动过大。板框压滤机的板和框为铝材，外层涂四氟乙烯，传热迅速，避免原液黏附和局部过热生成热凝胶，滤布的更换周期为30～40天。同时为保证过滤效果，通常需要2～4道压滤机连续过滤，且每道滤布越来越致密。

2）纺丝原液的计量和加热　经板框过滤后的纺丝原液通过计量泵计量后以一定的压力和流量进入纺丝组件。由于从喷丝头中挤出的内外侧的原液细流接触甬道中热气流的温度和量存在差异，为了保持整个喷丝头内外侧原液细流成形的均匀性，出计量泵的纺丝原液经复式加热器分别加热至不同的温度后再进入纺丝组件。通过复式加热器使得内侧原液温度比外侧原液温度高，不同规格的纤维内外侧温差不同。复式加热器内有冷却水通道，在更换组件或纺丝机停车时，加热器内通冷却水，使原液凝固；开车时，复式加热器切换开关切换到蒸汽位，加热器内通入蒸汽对原液进行加热，原液即恢复流动，加热纺丝原液的温度控制通过调整进入复式加热器蒸汽的压力来实现。

3）纺丝细流的固化成形　原液细流从喷丝头中挤出进入甬道后，与进入甬道的热气流进行热交换，通常可以用加热空气或惰性气体作为固化原液细流的高温气流。

通过热交换，使得原液细流温度上升，当细流表面温度达到溶剂沸点时，细流表面溶剂便开始挥发，细流内部的溶剂则不断地扩散到细流表面而挥发，由于溶剂的蒸发和扩散，原液细流中溶剂含量不断降低，而聚合物浓度增加，当达到凝固临界浓度时原液细流便固化成形。原液细流固化成形的过程中，表面溶剂蒸发，聚合物浓缩，先形成皮层结构。形成皮层后，溶剂挥发速度减慢，丝条进一步凝固并均匀收缩，由于溶剂继续挥发，原液细流内部凝胶体积减少，纤维表面收缩而形成犬骨型纤维截面。纤维的截面形状对纤维的物理力学性能有较大影响，要获得理想的纤维截面形状，必须充分考虑甬道中热气流对溶剂扩散、蒸发的影响。

4）初生纤维丝束的冷却和溶剂的萃取　固化后的初生纤维经过甬道出口的给湿导丝器、溢流盒和摆丝器用水洗拉伸回水喷淋后，进入盛丝桶放置。甬道出口处的给湿导丝器和溢流盒的喷淋除了冷却初生纤维外，同时也萃取了初生纤维中的部分溶剂。

5）纺丝工艺条件与质量控制　干法纺丝工艺条件的控制主要包括：原液细流出喷丝孔后的挤出膨大波动；甬道内初生纤维 E/V 值（E 表示溶剂蒸发速率，V 表示溶剂从丝条内部向外扩散到表面的速率）；进入甬道热气流对未成形原液细流的侧面冲击而引起粗旦丝、并丝、胶丝。其中，引起原液细流喷丝孔挤出膨大波动的工艺条件主要有：聚合物的分子量波动、原液固含量波动、原液含水的波动、原液加热器的温度控制以及原液中杂质含量的变化即原液黏度波动等工艺参数。

3.3　干法纺丝的后加工工艺

1）水洗和拉伸　将初生纤维从盛丝桶中引出，经集束进入水洗拉伸机，通过水洗和拉伸，一方面初生纤维中的溶剂大部分被萃取，另一方面纤维中的分子链节和链段沿牵伸方向取向，提高纤维的物理力学性能。水洗拉伸作为一个承上启下的工序，前自纺丝，后自后处理，对生产产量影响小，但工艺控制的好坏直接影响最终成品的质量，经过水洗拉伸纤维的物理力学性能已基本固定。

2）上油和卷曲　经水洗拉伸后的丝束经过上油、卷曲等工序使纤维获得良好的可纺性。通过上油使丝束具有一定的附着力和抗静电能力，以适应后道纺纱加工的需要。干法

纺丝上油是接触式上油，通过控制上油辊转速来控制纤维上油量。

卷曲可以提高纤维的蓬松性和增加丝束的抱合力。干法卷曲为四辊卷曲，进卷曲箱的两辊夹持丝束进入卷曲箱，通过调节出卷曲箱两辊的压力可以控制丝束的卷曲数和卷曲效果。

3）长丝后加工－烘干和打包　长丝束由传送带牵引辊引入长丝烘干机，铺丝装置将平躺的丝束立起来分为四道均匀铺在烘干机链板上，链板上的丝束随着链板的运转，依次通过汽蒸靴、烘干机一区、二区、三区和冷却区，丝束在汽蒸靴完成连续松弛热定形，通过调整汽蒸靴的蒸汽量来改善纤维的致密化程度，调整三个区的温度来保证丝束充分干燥。长丝束通过牵引辊从干燥机牵出送入摆丝机，摆丝机将丝束均匀整齐地摆入用于长丝打包的专用盛丝桶，达到规定重量后进入打包机进行打包。

4）短纤维后加工——丝束湿切断、烘干和打包　如果生产短纤维，则水洗和拉伸后的丝束，通过张力调节和上油后进入湿切断机按工艺要求切断成规定的长度。切断后的短纤维直接进入短纤烘干机，纤维均匀地铺放在烘干机的链板上，纤维随链板先进入汽蒸靴进行松弛热定形，然后进入烘干机烘干区用循环热空气进行干燥，经干燥后的短纤维落入打包机，按设定重量打成纤维包。

4　其他纺丝方法

随着纤维材料在各种领域的大量应用和向功能化、高性能、高技术的发展，常规的熔体纺丝和溶液纺丝方法已不能满足加工要求，因此出现了多种新型纺丝方法。如干湿法纺丝、液晶纺丝、冻胶纺丝、相分离纺丝、乳液或悬浮液纺丝、反应纺丝等非常规纺丝法，还有静电纺丝、喷射纺丝、离心纺丝、无喷头熔池纺丝、膜裂纺丝等不规则的纤维材料成形方法。

4.1　干湿法纺丝

干湿法纺丝是属于溶液纺丝的一种新方法，也称为干喷湿纺法，是将干法与湿法纺丝的特点相结合的溶液纺丝方法。干湿法纺丝是将纺丝原液从喷丝头压出后，先经过一段空气层，再进入凝固浴，从凝固浴中导出的初生纤维的后处理过程与湿法纺丝相同。

干湿法纺丝的特点如下。

1）干湿法纺丝时，纺丝原液流出喷丝头后，先通过空气层，使得形成的纤维能在空气层中经受显著的喷丝头拉伸，而液流胀大区却没有很大的形变，这样可进行高倍的喷丝头拉伸，进入凝固浴的丝条已有一定取向度，脱溶剂化程度较高，能快速固化，因而纺丝速度比一般湿法纺丝高5～10倍，可达到200～400 m/min，极大地提高了纺丝机的生产率。

2）干湿法纺丝适用于加工高黏度的纺丝原液，溶液黏度可达50～100 Pa·s或更高，这样可以提高纺丝原液的浓度，从而减少溶剂的回收及单耗。

3）干湿法纺丝时，正在拉伸中的液流进入凝固浴，可通过调节凝固浴组成和温度而使凝固动力学和相应的纤维结构在一较宽的范围内改变，相比干法纺丝，这样有可能比较有效地调节纤维的结构形成过程。

目前，干湿法纺丝主要在聚丙烯腈长丝生产中获得实际生产应用。当然也适用于耐热性高聚物的高黏度溶液或液晶溶液纺丝，以制得耐高温或高强高模纤维，但目前还限于实验室研究阶段。下面介绍聚丙烯腈的干湿法纺丝工艺及设备。

聚丙烯腈干湿法纺丝工艺流程如图3.2-9所示。纺丝原液经过计量泵、烛形过滤器进入喷丝头，喷出液流通过空气层或惰性气体后再进入凝固浴槽。丝条经凝固浴槽由导丝盘牵引出，洗涤后进入热浴进行第一次热拉伸。拉伸后通过干燥辊筒，再导入蒸汽拉伸槽进行第二次拉伸，最后在松弛干燥辊筒中进行松弛热定形。

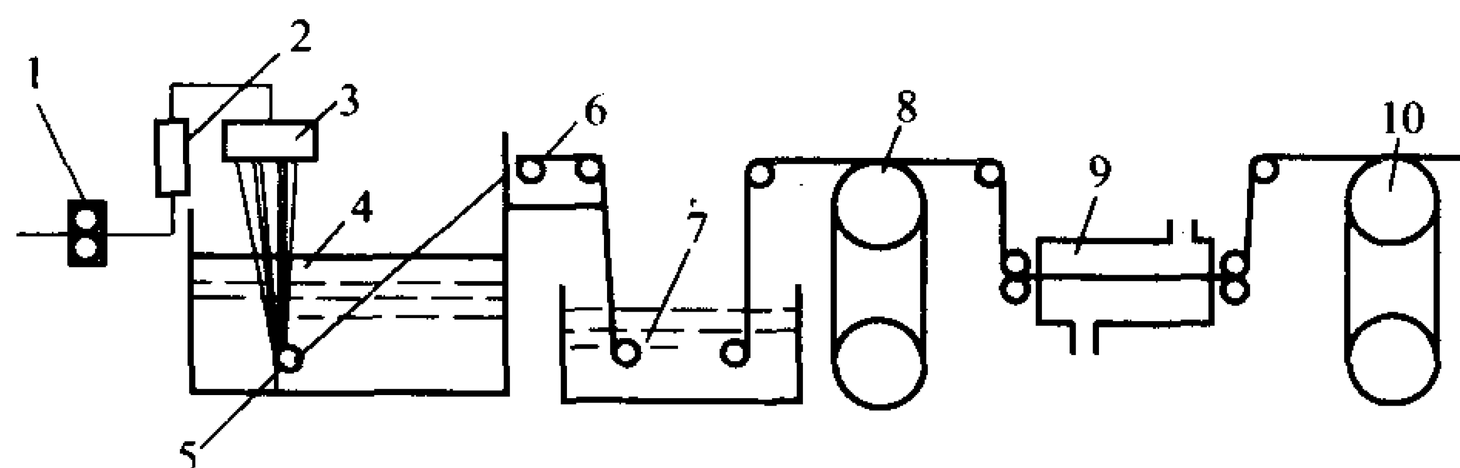


图3.2-9　聚丙烯腈干湿法纺丝工艺流程图

1—计量泵；2—烛形过滤器；3—喷丝头；4—凝固浴；5—导丝钩；6—导丝盘；7—拉伸浴；8—干燥辊筒；9—蒸汽拉伸槽；10—松弛干燥辊筒

重要的纺丝工艺参数包括纺丝原液的黏度、喷丝头至凝固浴液面的距离等。

4.2　液晶纺丝

液晶纺丝是指用具有液晶状态的纺丝原液进行纺丝，也是属于溶液纺丝法的一种。但与常规的溶液纺丝法相区别的地方在于所用纺丝原液的性质与普通的高聚物溶液不同。蚕丝是由生物高分子液晶得到的天然纤维，液晶纺丝技术的研究是在20世纪60年代末以纤维－B的开发而起始的，并于近几年进入实用阶段，成为一种新型的纺丝技术。

液晶纺丝工艺是在半干半湿的状态下利用刚性链聚合体的液晶溶液，通过喷丝头牵伸，生产刚性聚合体的高取向结晶体。纺丝溶液的制备方法有两种：一是先制成高聚物然后再溶解的二步法；二是直接用单体在溶剂中缩聚而得到聚合物溶液的一步法。纺丝原液经过混合、过滤、脱泡等纺前准备，然后进行纺丝。纺丝可采用通常的湿法或干湿法进行，但很少采用干法。

采用液晶纺丝工艺生产的代表性产品是具有高强度和高耐热性能的对位芳香族聚酰胺纤维——聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）纤维。如图3.2-10所示为采用干湿法进行PPTA液晶纺丝装置。另一种采用此工艺生产的新产品是聚对亚苯基苯并双唑（PBO）纤维，它是由二氯二胺基间苯二酚和对苯二甲酸在多磷酸中聚合而成的。日本东洋纺公司的PBO纤维Zylon具有刚直的线性高分子结构，经液晶纺丝而得，是新世纪的超强纤维。

4.3　冻胶纺丝

冷冻胶纺丝法介于溶液纺丝和熔体纺丝法之间，所以也被称为半熔体纺丝法。它是将浓度非常高、通常不低于35%～55%的高聚物溶液或塑化的冻胶经喷丝头挤出后冷却固化成形，如图3.2-11所示。

冻胶纺丝法目前已成功用于纺制高强高模聚乙烯、高强高模聚乙烯醇、丙烯腈和氯乙烯的共聚物等纤维。如日本可乐丽公司最新开发的新型冷冻胶丝方法是用溶解性能相当好的有机溶剂溶解PVA作为纺丝原液，从喷丝孔挤入有机溶剂的凝固液中，迅速冷却成凝胶状，使得原液细流在溶剂被除去之前即形成稳定的结构，凝固后的纤维具有均一的圆形截面结构，如图3.2-12所示。这种方法可得到低醇解度、高

强力、低收缩、不易发生胶黏的PVA纤维。该方法的特点是在整个流程中无水存在，所用溶剂及凝固剂等都是有机溶剂，且溶剂具有较宽的高聚物溶解能力，故同一生产工艺可生产不同种类的高聚物纤维。整个工艺流程是在一个封闭系统中完成的，在此体系中溶液被完全回收循环利用，无废液排出，不污染环境。可乐丽公司已使用此法成功地生产了新型水溶性PVA纤维K－Ⅱ，其水溶温度在0～100℃，同时还具有可生物降解性、耐碱性、耐压耐热性、高强度、低收缩性、高阻燃性和易于原纤化等性能。

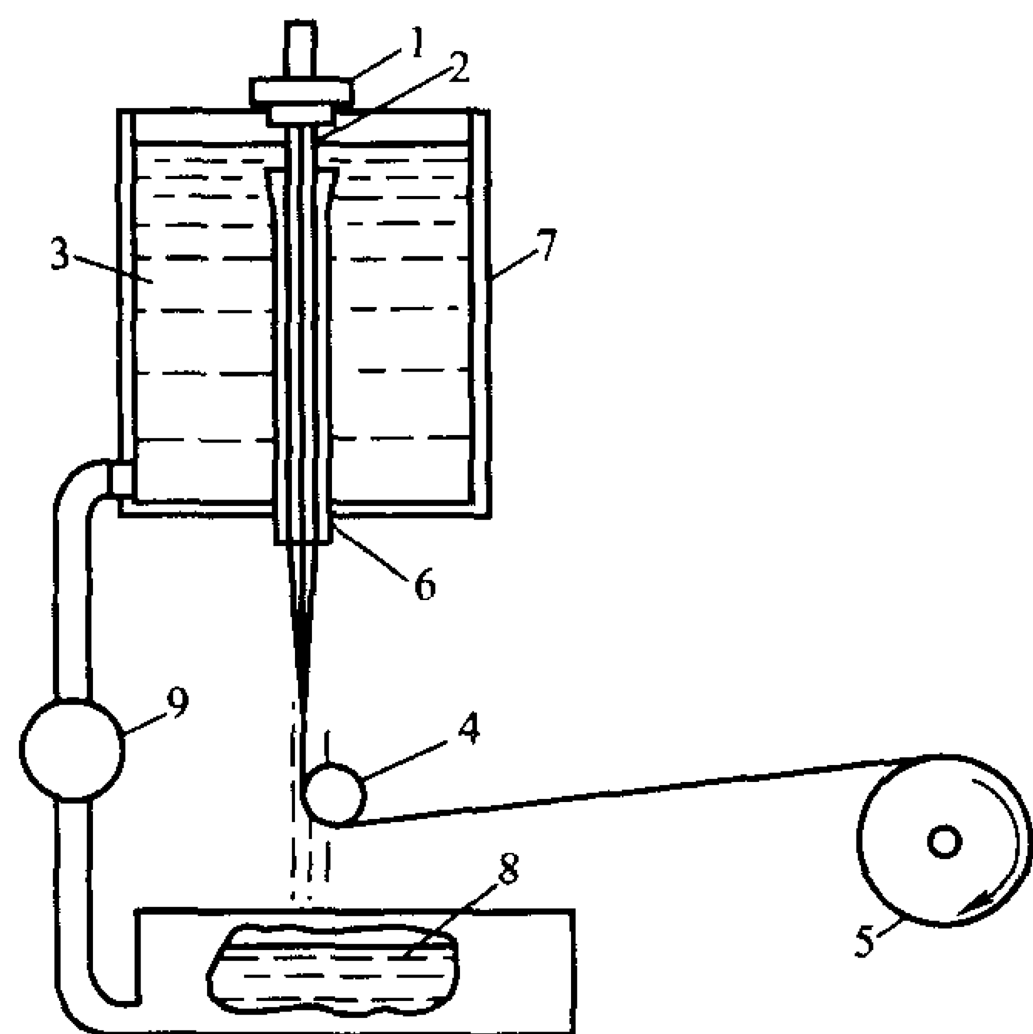


图3.2-10 PPTA液晶干湿法纺丝装置

1—喷丝板；2—空气层；3—凝固浴液；4—导丝辊；5—卷绕辊；6—纺丝管；7—凝固浴槽；8—凝固浴液循环槽；9—循环泵

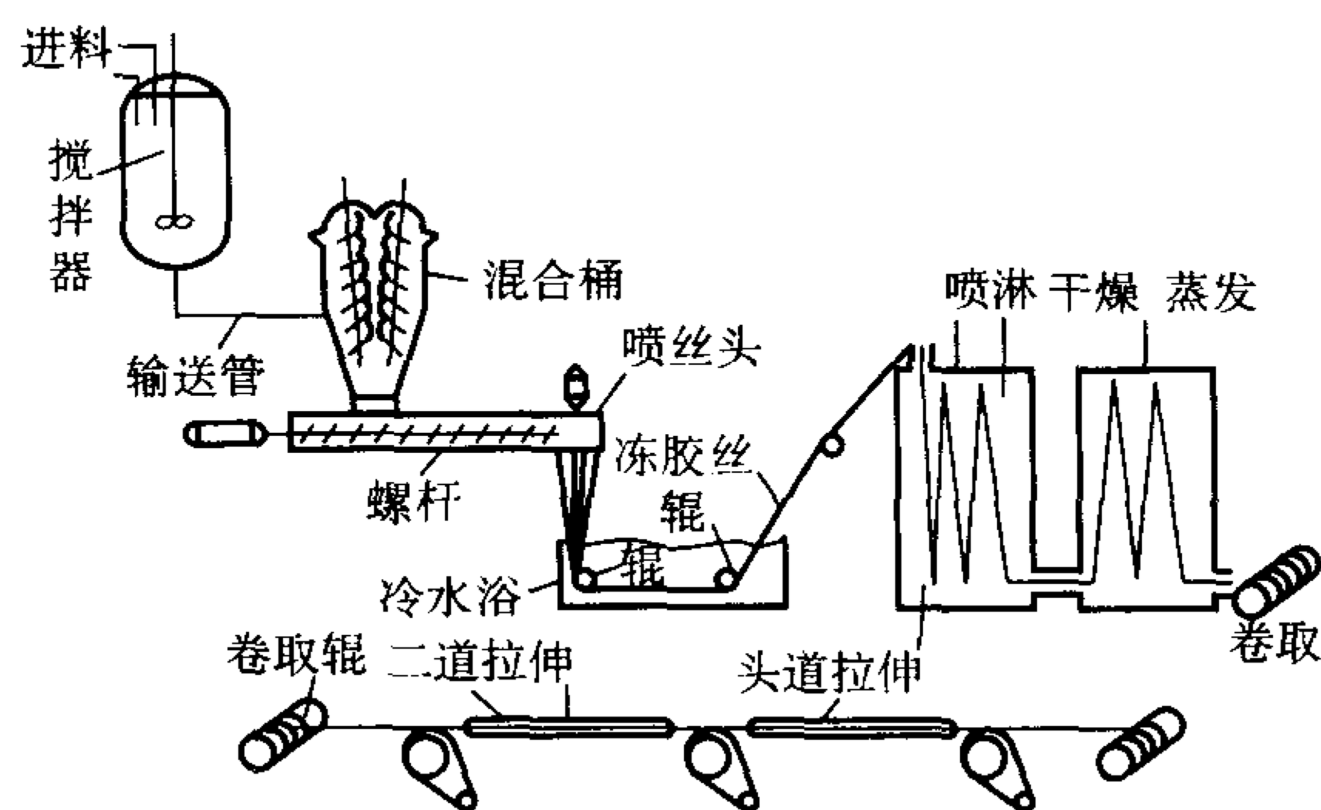


图3.2-11 冻胶纺丝工艺流程示意图

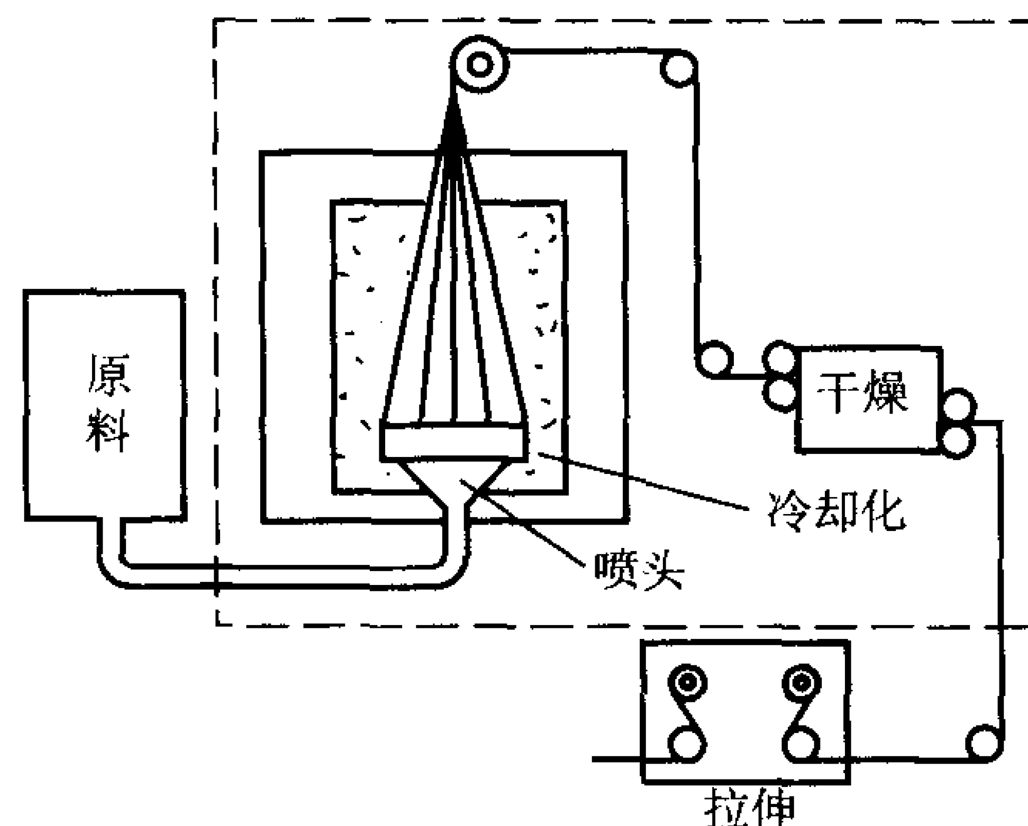


图3.2-12 PVA纤维K－Ⅱ冻胶纺丝工艺流程示意图

编写：杨崇倡（东华大学）
周　哲（东华大学）
宓林申（浙江金甬腈纶公司）

第3章 天 然 纤 维

1 棉纤维

1.1 结构与性能

1.1.1 棉纤维的结构

棉纤维的结构指它的大分子结构、超分子结构和形态结构，棉纤维的性能基本由这些结构决定，因此了解其结构有助于掌握棉的性能特征。另外，还可以从生物科学的角度来了解棉纤维的性能。

（1）棉纤维的大分子结构

成熟的棉纤维绝大多部分是由纤维素组成的。纤维素是天然高分子化合物，其分子式为（$C_6H_{10}O_5$）$_n$。纤维素大分子是由 n 个葡萄糖基（葡萄糖酐）聚合而成的聚合度很高（约 10^4 数量级）的线型大分子。在大分子结构式中，不对称的六环形结构又称氧六环。相邻两个氧六环彼此的位置扭转 180°，依靠苷键（或称氧桥）连成一个重复单元。即大分子单元结构是纤维素双糖（即纤维糖酐是由两个葡萄糖酐组成的），长度为 1.03 nm，是纤维素大分子结构的恒等周期。各单基之间的连接是通过 β 型苷键在 1，4 位碳间的衔接而成。6 号位碳（—CH_2OH）是一个伸出较明显的侧基。天然纤维素大分子的链结构较为复杂，其构型如图 3.3-1 所示，为"背背椅式"结构。

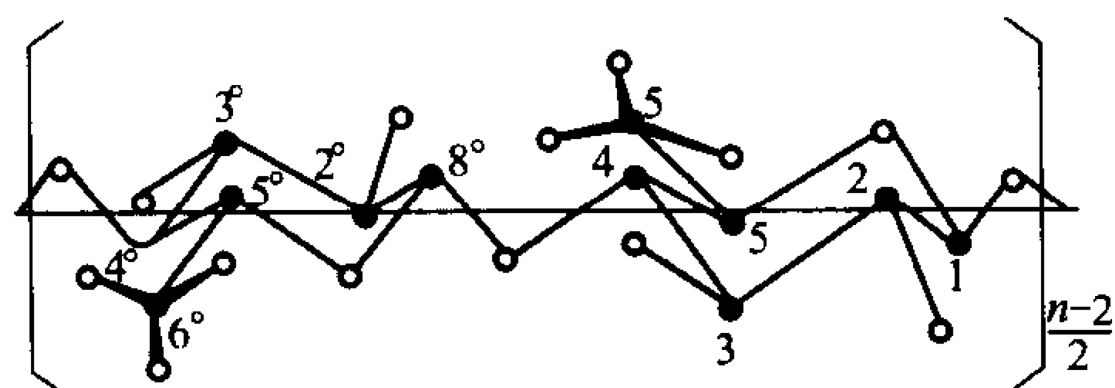


图 3.3-1 纤维素大分子构型

在氧六环的空间椅式结构中，每一个氧六环的 21 个原子并不在一个平面上，相邻两个氧六环的中心平面也不在一个平面上。另外，每个氧六环（不包括两端）上含有三个游离醇羟基，其中 2，3 位碳原子上是仲羟基（═CHOH），6 位碳原子上是伯醇羟基（—CH_2OH）它们都具有一般醇羟基的特性，但在化学性质上略有差异。在纤维素大分子的末端 1 位碳原子上有一个性质与其他醇羟基不同的羟基（—OH），由于它的存在而产生醛基性质，具有还原性。

纤维素大分子的官能团是羟基和苷链。羟基是亲水性基团，使棉纤维具有一定的吸湿能力；而苷键对酸敏感，所以棉纤维耐碱而不耐酸。此外，纤维素大分子中氧六环之间距离较短，大分子间羟基的作用又较多，所以纤维素大分子的柔曲性较差，是属于较僵硬的线型大分子，棉纤维则表现为比较刚硬，初始模量较高，回弹性有限。

（2）棉纤维的超分子结构

纤维的超分子结构是指大于分子范围的结构，也称聚集态结构。聚集态结构主要指结晶与非结晶结构，取向与非取向结构。大分子之间依靠分子结合力能形成多级的超分子结构。

1）单分子　各种单基组成的各种聚合度的直线链状大分子，在纤维内一般具有相对稳定的三维的空间几何形状。有的大分子呈曲折形，有的呈波浪形，有的呈螺旋形，有的呈折叠形等。

2）基原纤　几根直线链状大分子相互平行，按一定距离、一定相位、一定形状，比较稳定地结合在一起，成为结晶态的很细的大分子束，即直径为 1～3 nm 的基原纤。

3）微原纤　若干根基原纤平行排列结合在一起成为较粗一点的、基本上属于结晶态的大分子束，即粗细约为 10～15 nm 的微原纤。微原纤纵向存在的周期变化约为 50～60 nm。在微原纤内，基原纤之间存在一些缝隙和孔洞，也可能掺填一些其他分子的化合物。微原纤一方面依靠相邻基原纤分子间结合力连接，另一方面也依靠穿越两个基原纤的大分子主链将两个基原纤连接起来。一般地，微原纤是略可挠曲的棒状物，可以通过水解和超声波方法或振动研磨等分离出来。棉纤维的微原纤截面尺寸为 6～40 nm，一般较多地为 10～20 nm，纵向重复周期为 10～17 nm。

4）原纤　若干根微原纤平行排列结合在一起成为更粗一点的大分子束，即宽度约为 0.3～0.5 μm，长度有上百个微米的原纤。原纤中存在着比微原纤中更大的缝隙、孔洞和非晶区，也可能存在一些其他分子的化合物。原纤之间也是依靠相邻的分子结合力和穿越的大分子链来连接的。

5）由原纤基本平行堆砌的更大的大分子束，即直径约为 0.1～1.5 μm 的巨原纤。原纤排列均有一定的螺旋角，是造成棉纤维转曲的主要因素之一。同时，螺旋还会换向。

6）由巨原纤堆砌成整根纤维。

由此可见，纤维从大分子排列到堆砌成纤维，其间有很多微观结构，而且不同类型的纤维，各级微观结构并不完全相同，情况是极其复杂的。棉纤维的微观结构被认为是由数十个纤维素大分子聚集形成横向尺寸约 6 nm 的微原纤；由微原纤聚集成横向尺寸约 10～25 nm 的原纤；再由原纤排列成日轮层；然后形成棉纤维。棉纤维中，微原纤内有 1 nm 左右的缝隙和孔洞，原纤间具有 5～10 nm 的缝隙和孔洞，次生胞壁中日轮层之间具有 100 nm 左右的缝隙和孔洞，因而棉纤维微观内部也是一种多孔性的结构。

纤维素线型大分子之间依靠范德华力和氢键结合，因此棉纤维能承受张力。氢键是纤维素分子上具有的极化原子团，两者之间发生相吸作用而形成的。这种氢键的键合力比范德华力强，比正常价键弱。纤维素大分子的结构比较规整，大分子排列方向和纤维轴向有一定关系，一般把纤维内大分子链主轴与纤维轴平行的程度称为取向度，用各个大分子与纤维轴向平角的平均数来量度，在正常情况下，细绒棉的倾斜角为 30°左右；长绒棉为 25°左右；粗绒棉为 35°左右。通常倾斜角度越小，取向度越高，纤维强度越高，断裂伸长率越低。纤维的力学性质、光学性质、溶胀性等都因取向而呈各向异性。

纤维内某些区域由于大分子的横向吸引使大分子排列比较整齐密实、缝隙孔洞较少，称为结晶区。相反，另一些区域大分子排列比较紊乱，堆砌比较疏松，其中有较多的缝隙孔洞，密度较低，称为非结晶区或无定形区。因此，在一根棉纤维中，同时存在着结晶区和无定形区。结晶部分占整根纤维的百分比称为结晶度。用质量分数表示的称为质量结晶度；用体积分数表示的称为体积结晶度。棉纤维的结晶度约为 70%，即棉纤维内约有 30% 的无定形区。棉纤维内结晶结构的最小单元，即单元晶格（晶胞）是由五个平行排列的纤维素大分子在两个氧六环链节长的一段上组成，中间的一个大分子与棱边的四个大分子是倒向的，其晶胞属单斜晶系。不同种类纤维素纤维的晶胞尺寸是不相同的。棉纤维和麻纤维单元晶格的尺寸为 $a = 0.835$ nm，$b = 1.03$ nm，$c = 0.795$ nm，

$\beta=84°$，称为纤维素Ⅰ晶胞，如图3.3-2所示。黏胶纤维及丝光处理后的棉纤维其单元晶格的尺寸为 $a=0.814$ nm，$b=1.03$ nm，$c=0.914$ nm，$\beta=62°$，称为纤维素Ⅱ晶胞，如图3.3-3所示。

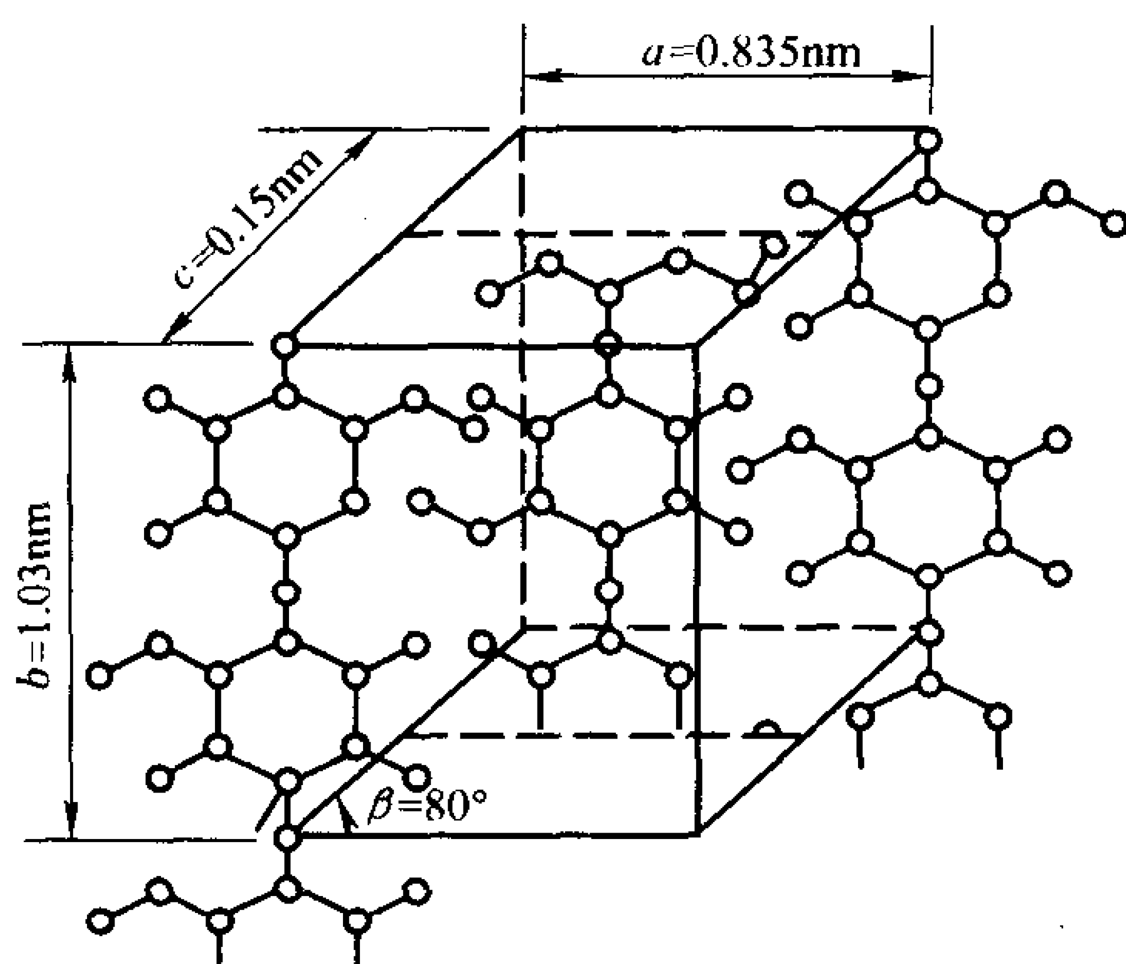


图3.3-2 棉、麻纤维晶胞结构示意图

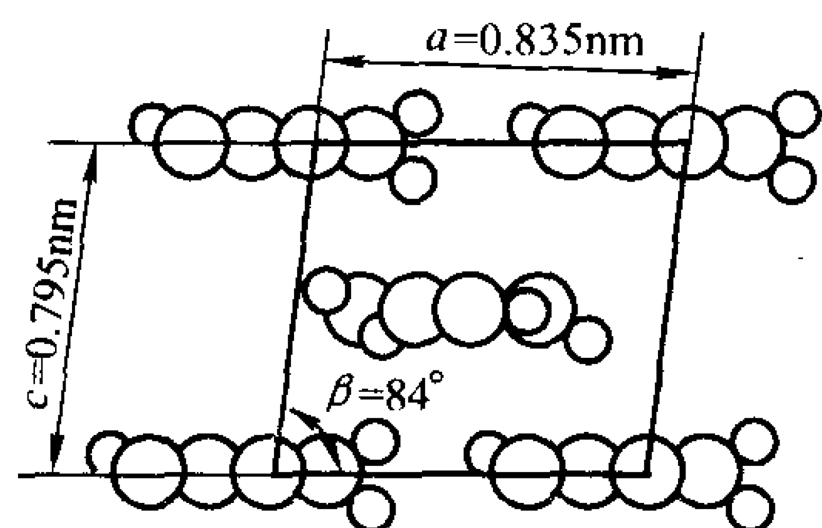


图3.3-3 黏胶纤维、丝光棉晶胞示意图

(3) 棉纤维的形态结构

形态结构是指一般测试手段能观察辨认的具体结构，其尺寸随着测试手段的发展不断变小。形态结构又分微形态结构和宏形态结构。微形态结构是指电子显微镜能观察到的结构，如微纤、微孔和裂缝等。宏形态结构是指光学显微镜能观察到的结构，如纤维外观和截面形态等。形态结构对纤维的力学性质、光泽、手感、保暖性、吸湿性等均有影响。棉纤维是一种细而长的物体。一根成熟棉纤维的梢部、中部和基部的形态如图3.3-4所示。研究证明，棉纤维梢部圆形度最高，中部次之，基部最低；横截面积为中部最大，基部次之，梢部最小；周长则梢部最小，中部和基部无明显差异。一般纤维顶端封闭，中部略粗，两端略细，纤维长度与宽度之比约为1 000～3 000倍。正常成熟的棉纤维，纵向外观上具有天然转曲，即棉纤维纵向呈不规则且沿纤维长度方向不断改变转向的螺旋形扭曲。天然转曲是棉纤维所特有的纵向形态特征，在纤维鉴别中可以从天然转曲这一特征将棉与其他纤维区别开来。天然转曲一般以棉纤维单位长度（cm）中扭转半周（即180°）的个数表示。细绒棉的转曲数约为39～65个/cm，比正常成熟的长绒棉少。正常成熟棉纤维的转曲在纤维中部较多，梢部最少，成熟度低的棉纤维，则纵向呈薄带状，没有或很少转曲。过成熟的棉纤维外观呈棒状，转曲也少。天然转曲使棉纤维具有一定的抱合力，有利于纺纱工艺过程的正常进行和成纱质量的提高。但是转曲反向次数多的棉纤维强度降低。

棉铃吐絮前，纤维内含有较多水分，经过伸长并加厚以后，棉纤维成为不同厚薄的管状细胞，截面呈圆形。当棉铃裂开吐絮后，棉纤维干涸瘪缩，胞壁产生扭转，截面呈腰圆形，如图3.3-5所示。截面中次生胞壁的各个部位在结构上有显著不同，这种现象称为棉纤维的双边结构。



图3.3-4 棉纤维的梢部、中部、基部形态

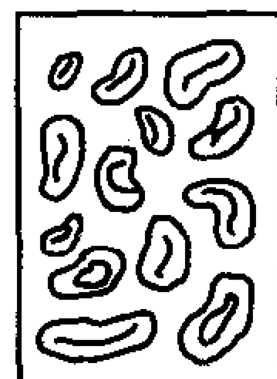


图3.3-5 棉纤维截面

在棉纤维的横截面上，次生胞壁的各个位置上密度发生变化，纤维素微原纤的集积方式也随之改变，因此试剂的可及性和原纤的膨化能力都不相同，如图3.3-6所示，截面中A区的曲率最大，密度最高，溶液渗入最难；B区的结构和瘪缩前相近，溶液渗入比较容易；C区因受挤而成内凹状，溶液容易进入，因此反应最为活泼。在C与A之间，化学反应的活泼程度自C至A逐渐递减，N区形成中间区，反应能力中等。

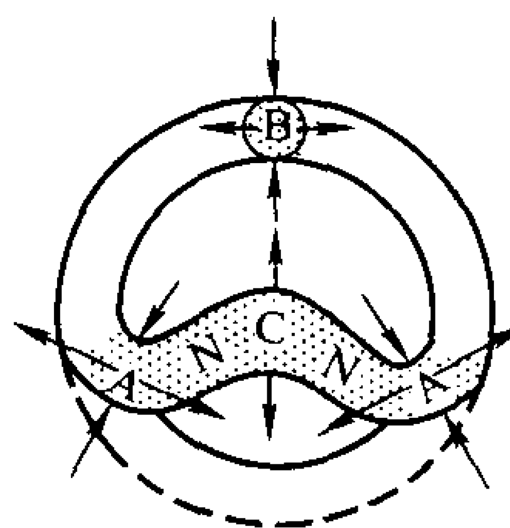


图3.3-6 棉纤维截面受力示意图

棉纤维的横截面由许多同心层组成，目前已可区分出六个层次，主要的有初生层、次生层、中腔三个部分。图3.3-7所示为棉纤维剖面示意图。

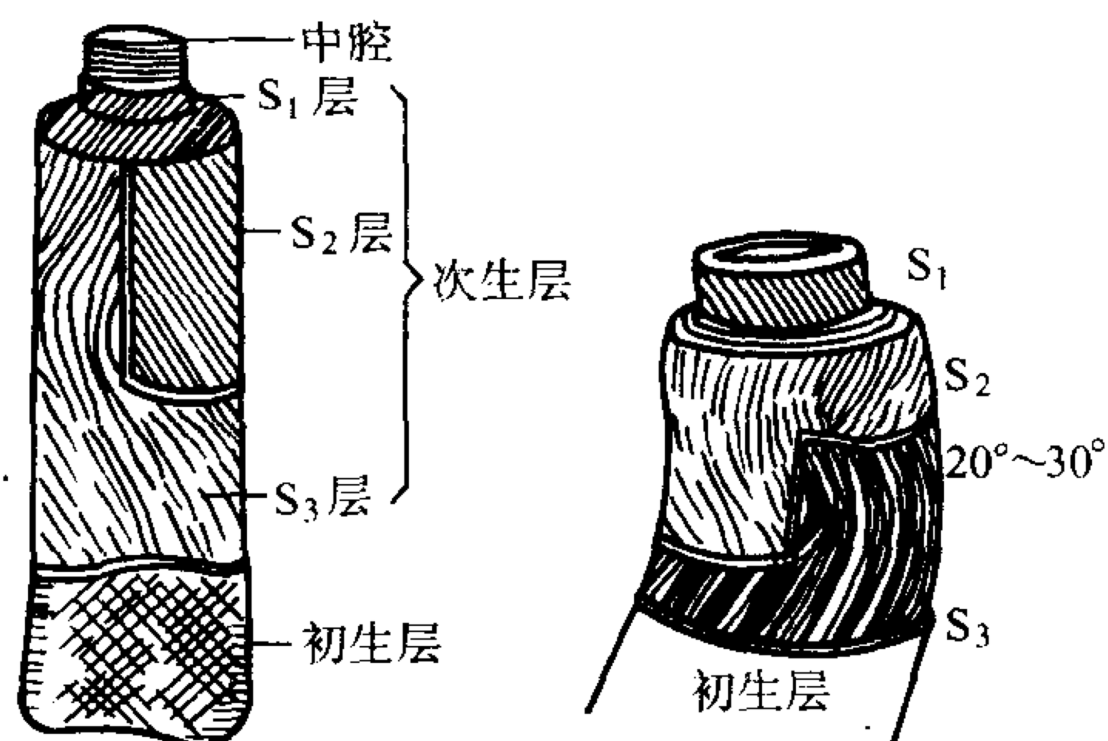


图3.3-7 棉纤维剖面示意图

初生层：是棉纤维的外层，即棉纤维在生长期形成的纤维细胞的初生部分。初生层的外皮是一层极薄的蜡质、果胶及半纤维素，表面有细丝状皱纹。皱纹的深度和间距约为0.5 μm，长度在10 μm以上。一般薄壁纤维的皱纹较深，厚壁纤维的皱纹则较平滑。在外皮之下才是纤维的初生胞壁，

由网状的原纤组成，其厚度很薄，约为0.1～0.2 μm，质量只占纤维质量的2.5%～2.7%。棉纤维初生胞壁中的纤维素呈原纤螺旋状结构，与纤维轴倾斜约70°，有时发现与纤维轴几乎垂直，有保护纤维壁不产生显著膨胀的作用。棉纤维中段初生胞壁外直径随棉花品种不同而异，陆地棉一般在18 μm左右，海岛棉为15 μm左右，初生层与棉纤维的表面性质密切相关，例如棉蜡使棉纤维具有良好的适于纺纱的表面性能，但在棉纱、棉布漂染前要经过煮炼以除去棉蜡，保证染色均匀。

次生层：是棉纤维在加厚期淀积纤维素而成的部分，又可分为三个层次。在初生层下面是一厚度不到0.1 μm的S_1层，由微原纤紧密堆砌而成。微原纤与纤维轴呈螺旋状排列，倾斜角为25°～30°。这一层中几乎没有缝隙和孔洞。在S_1层下面是另一厚度约1～4 μm的S_2层，由基本同心的环状层叠合构成棉纤维的主体，全部为纤维素组成。微原纤与纤维轴的平均螺旋角约为25°，螺旋方向沿纤维长度方向周期性地左右改变，一根棉纤维上这种反向可在50次以上，不同品种棉纤维的反向次数也可不同。一般认为，S_2层中原纤螺旋线倾斜时常转向是棉纤维干燥后发生天然转曲的原因。这一层中微原纤成为网状结构，相互镶嵌，在微原纤与原纤之间形成空隙，使棉纤维具有多孔性。接着S_2层的是厚度不到0.1 μm的S_3层，层内原纤的螺旋倾角比S_2层中的大，附有纤维细胞原生质干涸后的残留物。厚度和结构与S_1层相似。次生层决定了棉纤维的主要物理力学性质。

中腔：是棉纤维生长停止后遗留下来的内部空隙。同一品种的棉纤维，中段初生胞壁周长大致相等。当次生胞壁厚时，中腔就小；次生胞壁薄时，中腔就大。当棉铃成熟而尚未裂开时，棉纤维截面呈圆形，中腔亦呈圆形，中腔截面相当于棉纤维截面积的1/2或1/3。当棉铃自然裂开后，由于棉纤维内水分蒸发，纤维胞壁干涸，棉纤维截面呈腰圆形，中腔截面也随之压扁，压扁后的中腔截面仅为棉纤维截面总面积的1/10左右。棉纤维中腔的大小，同棉纤维胞壁的加厚程度有关，也就是说与棉纤维的成熟度有关。中腔内留有少数原生质和细胞核残余物，对棉纤维颜色有影响。

（4）棉纤维的基因结构

植物的遗传性状是由植物体内的遗传基因决定的。基因是由细胞核中的脱氧核糖核酸（DNA）分子构成的，一个基因就是DNA分子的一个片断。如果将某种植物或其他生物细胞中的基因提取出来并转移到另一种植物的细胞里去，那么它将具有新的特性，如异色彩、抗病毒、抗虫害、抗除草剂等。这种通过基因转移方法产生的新植物品种就是转基因植物。具体来说，基因工程是利用人工方法从某一种生物中取得特定的DNA片段，称目的基因。将目的基因与适当运载体（也是一种DNA）接合，通过运载体将目的基因带人受体宿主细胞并使之遗传和表达。基因工程的操作需要有一套作为工具的酶，以便从生物体中分离目的基因，然后选择适合的运载体，将目的基因与运载体连接起来，这就是DNA重组技术即是基因工程操作。重组DNA可以转化宿主细胞并与宿主染色体整合，亦可在核外保留独立的复制与遗传。基因操作的工具酶主要有限制性核酸内切酶，简称内切酶。它能将DNA分子在特定部位切开；连接酶，它能将切割位点相同的两条DNA链连接起来；DNA聚合酶，以母链DNA为模板，在引物的指导下，按母链核苷酸的序列，将游离的核苷酸结合到相应的位置而形成互补的双链DNA。目的基因分离或合成是基因工程的关键。利用内切酶可以从大量的基因中切割分离到目的基因。基因的运载体像一条船将目的基因运载到宿主细胞内并复制或与宿主DNA整合遗传。DNA重组是将目的基因与DNA运载体分别先用内切酶切割，使彼此产生具有相同的切口，然后依靠连接酶接合起来，这就是DNA重组技术。转化的方法通常用氯化钙或氯化锂处理宿主细胞，以利于将DNA重组子转入细胞内。近年用基因枪可以将DNA重组子转化到动植物细胞中，经过筛选而得到转化细胞，由转化细胞发育而成的个体又称工程动植物或转基因动植物。

通过转基因生物工程技术对普通棉进行杂交培育，可以种植出天然彩色棉。这是利用棉纤维的基因结构特性将彩色基因转移到棉的次生细胞壁中去的一种生物技术。还有对棉虫有抵抗作用的抗虫棉也是采用转基因技术使棉纤维本身具有抗虫能力。

1.1.2 棉纤维的主要性能

（1）物理力学性能

1）长度　棉纤维的长度主要取决于棉花的品种、生长条件和初加工。通常细绒棉的手扯长度平均为23～33 mm，长绒棉为33～45 mm。棉纤维的长度与纺纱工艺及纱线的质量关系密切。一般长度越长，且长度整齐度越高，短绒越少，可纺纱越细，纱线条干越均匀，强度高，而且表面光洁，毛羽少。

2）线密度　棉纤维的线密度主要取决于棉花品种和生长条件等。一般长绒棉较细，为1.11～1.43 dtex（9 000～7 000公支）。细绒棉较粗，约1.43～2.22 dtex（7 000～4 500公支）。在成熟正常的情况下，棉纤维的线密度小，有利于成纱强力和条干均匀度，可纺线密度低的纱。如果由于成熟差而造成的纤维线密度小，如未成熟、死纤维等，在加工过程中容易扭结、折断，形成棉结、短纤维，对成纱品质有害。

3）吸湿性　常用回潮率表示，我国原棉的回潮率一般在8%～13%。原棉回潮率的高低会影响重量、用棉量的计算及以后的纺纱工艺。回潮率过高的原棉不易开松除杂，影响开清棉工序顺利进行，还容易扭结成“萝卜丝”。回潮率过低则会产生静电现象，造成绕罗拉、绕皮辊、纱条中纤维紊乱、纱的条干不均匀等。有很多地方也采用含水率这个指标表示吸湿量。中国规定原棉的标准回潮率为10%。

4）强伸性　棉纤维的强伸性能通常用拉伸断裂强力或比强度、断裂伸长率等表示。棉纤维在纺织加工过程中不断受到外力作用，一定的强度是纤维具有纺织加工性能的必备条件之一，并且纤维强度越高纺得的纱线强度也越高。棉纤维的强度主要取决于纤维的品种、粗细等。一般棉的湿态断裂强度为2.9～5.6 cN/dtex，干态断裂强度为2.6～4.3 cN/dtex，初始模量是60～82 cN/dtex。棉纤维的断裂伸长率为6%～11%。

5）成熟度　棉纤维中细胞壁的增厚程度，即棉纤维生长成熟的程度称为成熟度。随着成熟度的增加，细胞壁增厚，中腔变小。棉纤维在生长期内，如果受到病、虫、霜等的侵害，就会影响纤维的成熟度。棉纤维的成熟度几乎与各项物理性能都有密切关系。成熟正常的棉纤维，天然转曲多，抱合力大，弹性好，有丝光，对加工性能和成纱品质都有益。成熟度差的棉纤维，线密度小，强力低，天然转曲少，抱合力差，吸湿较多，且染色性和弹性较差，加工中经不起打击，容易纠缠成棉结。过成熟的棉纤维天然转曲少，纤维偏粗，也不利于成纱强力。由于成熟度与纤维各项物理性能关系很大，因此成熟度能综合地反映棉纤维的内在质量。常用的表示成熟度的指标有成熟度系数、成熟度比和成熟纤维百分率。

成熟系数是根据棉纤维中腔宽度与胞壁厚度的比值定出的相应数值。成熟系数越大表示棉纤维越成熟。一般正常成熟的细棉绒平均成熟系数为1.5～2.0左右。成熟系数在1.7～1.8时，对纺纱工艺和成纱质量都较理想。

成熟度比是纤维细胞壁增厚度对任意选定等于0.577的

标准增厚度之比。纤维细胞壁增厚度是纤维胞壁的实际截面积对具有相同周长的圆面积之比。成熟度比值为1时，说明纤维成熟度良好。低于0.8时，说明纤维未成熟。

成熟纤维百分率指一批纤维中，成熟纤维占总批纤维根数的百分率。

6）光学性质　棉纤维的光学性质主要是指纤维的色泽、双折射性、耐光性及二色性等。

① 色泽　是指棉纤维的颜色和光泽。棉纤维的色泽在一定程度上与纤维的成熟度、细度、弹性、几何形态及染色性能有关。所以，棉纤维的色泽是鉴定棉花品级的主要依据之一。

棉纤维的颜色是它本身固有的属性，是纤维对各种波长的色光产生不同的吸收和反射所形成的。棉纤维的颜色与品种、生长条件、采摘方式、加工方法有关，与光源和人的视觉也有关。

棉纤维的光泽即亮度，是人眼感觉到颜色的明亮程度。它与纤维反射光线的性能有关，取决于纤维的表面性质、表面形态以及内部结构。当纤维表面光滑一致，纤维彼此平行排列时，投射到界面上的光线，将在一定程度上沿一定角度被反射，反射光比较强，纤维的光泽就强。如果纤维表面粗糙不平，排列紊乱，反射光就以不同角度向各个方向漫射，它的光泽就暗。其次，纤维截面的形状，是影响光泽的重要因素。棉纤维经氢氧化钠溶液丝光处理以后，纤维膨胀，部分天然转曲消失，截面接近圆形，因而纤维的光泽得到改善。因此，棉纤维的光泽也反映纤维的内部结构和纤维的成熟程度。凡是结晶度高、整列度高、定向性好的棉纤维，反射光泽较强，这就是高级棉之所以具有较好光泽的内在原因。

② 双折射性　棉纤维的双折射特性，随着胞壁厚度的不同，形成不同的光程差。在纤维内部分解成的两条折射光都是偏振光，且振动面相互垂直。其中一条遵守折射定律，在不同的方向折射率是不变的，振动面与光轴垂直，折射率为1.524～1.534，称为寻常光线或快光。另一条不遵守折射定律，折射率随方向而变化，它的振动面与光轴平行，折射率为1.573～1.581，称为非寻常光线或慢光。棉纤维的双折射率（B）$n=n_{/\!/}-n_{\perp}=0.041\sim0.051$。

棉纤维的双折射率的大小，与分子的定向度和分子本身的不对称程度有关。纤维中的全部大分子与纤维轴平行排列时，双折射率最大。大分子紊乱排列时，双折射率等于零。另外，当纤维回潮率升高时，纤维的双折射率下降，这是由于水分子进入纤维后，引起分子结构做某些改变所造成的。棉花的品种不同，它的双折射率也有所不同。

③ 耐光性　棉纤维在日光照射下，抵抗发生不同程度的裂解的能力。裂解的表现是纤维强度的下降和按溶液黏度测定的分子链平均长度的减短。裂解的程度与照射的强度、时间、波长、纤维结构及实验条件有关。棉纤维在日光与大气的作用下，发生氧化裂解反应，生成氧化纤维素，放出二氧化碳。氧化裂解作用对棉纤维的强力影响较大，故在生产和生活中应尽量设法避免或减轻其程度，保持和延长棉纤维的强度价值。日晒时间与强度损失的程度，见表3.3-1。

表3.3-1　日晒时间与强度损失的程度

纤维名称	日晒时间/h	强度损失/%
棉花	940	50
羊毛	1 120	50
蚕丝	200	50
亚麻或大麻	1 100	50
黏胶纤维	900	50
腈纶	900	16～25
尼龙	200	36
涤纶	600	60

④ 二色性　纤维染色之后，会发现它对寻常光线和非寻常光线具有不同的吸收能力，这种性质称为二色性。用碘或刚果红染棉纤维，与纤维轴平行振动的偏振光吸收最大，与纤维轴垂直振动的偏振光吸收最小。纤维具有二色性，可能是由于纤维对染料的吸收具有方向性，或者所用的染料具有二色性等原因引起的。

7）导热与导电性质　用棉纤维做棉衣、棉被，可以减少周围环境温度变化对人体的影响。这是因为纤维及其集合体是多孔性的物质，其内部空隙的空气在不流动的状态下是热的不良导体，可以达到保温的目的。高级棉和较粗的棉花，成熟度好，弹性较大，松散后不易压实，空隙多，积存空气多，所以保温性较好。

棉纤维的电学性质包括介电常数、电阻、介质损耗、摩擦起电、静电消除和纤维在电场中的情况等，这些电学性质对水分检验、纺织生产、制品用途和纺织新技术的发明、应用，都具有实际意义。在实验条件为50 Hz、相对湿度65%、温度20～25℃时，棉纤维与其他有关材料的介电常数见表3.3-2。数字上加［ ］表示频率为10^6 Hz。

表3.3-2　棉纤维与其他有关材料的介电常数

材料	介电常数	材料	介电常数
空气	1.000 6	普通玻璃	5～8
石棉	2.9	棉花（干）	［9］
聚酯纤维	3.02	人造蛋白质纤维	6.5
蚕丝	4.2	黏胶纤维	7.7［2，9］
羊毛（干）	4.2	羊毛	16［9］

各类纤维的介电常数随它们各自分子的极性程度不同，也有所不同。影响棉纤维介电常数的因素还有频率的高低，回潮率的大小及体积密度等。利用棉纤维在不同的回潮率时具有不同的介电常数，可以间接测定棉纤维的回潮率。

（2）化学性能

1）水对棉纤维的作用　棉纤维素尽管具有大量亲水性的羟基，但是并不溶于水。棉纤维浸入水中以后，其截面积增加最高达45%～50%，但是长度只增长1%～2%。如果长时间浸在水中，棉纤维本身所含的干燥物质则有微量损失。一般陆地棉在20℃水中，可损失1.4%的干燥物质。如果把水加热到100℃以上，它的强度便会降低；如果把水加热到200℃以上，棉纤维就会变成褐色，成为水解纤维素。棉纤维也不溶于任何一种普通的有机溶剂中，如酒精、醚、苯、石油醚等。

2）酸对棉纤维的作用　一般的无机酸对棉纤维都有侵蚀作用。这种作用的强弱根据酸的种类、浓度、时间及温度的不同而有所不同。硝酸、硫酸、盐酸对棉纤维的破坏强烈，磷酸较弱，蚁酸、醋酸次之，硼酸更弱。浓度为2 g/L的硫酸溶液在80℃时经过60 min使纤维强度降低25%。更浓的酸溶液只能在较低温度下和更短的时间内处理棉纤维。棉纤维被酸侵蚀的原因是因为纤维素大分子中的1～4苷键具有缩醛键的性质，对酸很敏感，当以酸或酸的水溶液作用

于棉纤维时，纤维大分子断裂，使聚合度降低。所以，棉纺织品一般不用酸性染料，即使使用酸性染料，也必须在染后充分水洗，否则干燥后，酸被浓缩，就会发生棉布脆坏事故。浓硫酸及浓硝酸的混和液能使棉纤维变成硝基纤维素（又称硝化棉），可以用来制造火药、化学纤维、摄影胶片等。一般有机酸对棉纤维没有破坏作用，单宁酸等有增强染色牢度的作用。如果将棉纤维置于无水醋酸及冰醋酸混合液中，以硫酸为催化剂，即形成醋酸纤维素，可以用来制造醋酸纤维及耐火安全胶片（不燃烧，无爆炸性）。

3）碱对棉纤维的作用　稀碱溶液在常温下处理棉纤维不发生破坏作用，但会使棉纤维膨化。棉纤维在一定浓度的氢氧化钠溶液或液氨中处理后，纤维纵向膨化，从而截面变圆，天然转曲消失，使纤维呈现丝一般的光泽。如果膨化的同时再给予拉伸，则在一定程度上可改变纤维的内部结构，从而可提高纤维强力。这一处理称为丝光处理。经过丝光处理的棉纤维易于染色和漂白。

热的强碱液对棉纤维的破坏很慢，煮沸的热稀碱液对棉纤维无破坏力，但是如果使纤维浮在碱液中煮时，接触空气后易起加水分解作用而变成氧化纤维素，则纤维脆弱易破，所以在精炼漂洗时应特别注意。

棉纤维可以与碱化合成为碱合纤维素。这种碱合纤维素在二硫化碳中溶解成黏液状态，可以制造黏胶纤维。

4）氧化剂对棉纤维的作用　氧化剂有破坏棉纤维的天然色素而使纤维发生氧化漂白的作用，如过锰酸钾、过氧化氢、次氯酸钠等都可以使纤维发生氧化漂白作用。浓的氧化剂溶液对棉纤维的损伤很大，能使棉纤维变成氧化纤维素，因此漂白棉布时，如果在浓度和时间上处理不当，就容易损伤布匹。

对于这些药剂，棉纤维素所有的官能团都能发生或多或少的氧化。此外，由于葡萄糖苷键的裂开，还发生键的破坏。同酸一样，氧化剂首先侵入无定形区，其次侵入结晶区。当分子链充分断裂时，纤维便变脆，且易成为粉末。品级低、成熟差、聚合度低的棉纤维，较易受到氧化作用。

5）染料对棉纤维的作用　棉纤维由于本身构造有孔隙而且是由纤维素组成的，对于染料溶液有吸收、扩散及固定的作用。着色情况随染料的性质不同而不同。

用直接染料（直接溶于水即可染色）染棉布，易着色，但是不如硫化染料及还原染料染色牢固。硫化染料，如硫化蓝、硫化青等，是不溶于水而溶于硫化钠溶液的染料，在溶液中还原为染料的隐色体被棉纤维吸收后再氧化，即重新成为不溶于水的有色物。用这种染料染出的布，色泽坚牢不易脱落，其缺点是色彩不够鲜艳，摩擦牢度较差。还有用还原染料染色的，此种染料不溶于水，而是利用还原剂使染料成为隐色体再染色。用这种染料染出的布，颜色鲜艳，色泽坚牢。还有很多其他种类的染料，对棉纤维的作用各不相同。

6）光对棉纤维的作用　在光的作用下，纤维素可被空气中的氧所氧化。在光和大气的持久作用下，棉纤维或棉制品的损坏，主要是与光的氧化作用有关，结果生成氧化纤维素，强力大大降低。这是因为日光中有紫外线，能够破坏纤维的分子链。纤维素的光氧化作用取决于光波的波长（紫外光波最短最活泼）、周围环境的温度和湿度。棉制品的情况还与其结构、厚薄和颜色有关。

7）热对棉纤维的作用　虽然棉纤维的耐热性能比较好，但是其热稳定性是有限的，并且在很大程度上取决于温度作用的时间。用100℃的温度经久加热，已能影响纤维的强力和膨化性能，因此，也会影响它的染色性能。纤维素能忍受125～150℃的温度，但时间只能很短。延长同样温度的作用时间，棉纤维会逐渐分解，在246℃下迅速降解。棉纤维在火焰上迅速燃烧，放出烧纸的气味，并留下少量松软的灰白色灰烬。

8）微生物对棉纤维的作用　棉纤维在含水量较高和空气相对湿度较大的条件下，如存放时间较长，会因某些细菌和霉菌活动而发生生物变化，产生霉变以至霉烂。首先表现有斑点，然后纤维发霉、变黑、腐烂。据实验，棉纤维含水量大于9%和空气湿度高于75%～85%时，纤维素能因某些细菌和霉菌的作用而遭受破坏。特别是在摘棉季节，如遇阴雨、高温、高湿，微生物变得很活跃，棉纤维由于霉菌感染，开始阶段在外表上出现各种颜色的斑点，品级随之下降，其色泽因霉菌类型而异。细菌的滋生，即使到了纤维结构剧烈破坏时，也往往不表现到外观上来。蛾和甲虫不伤害棉纤维，但是桝鱼吃棉纤维素。

遭受微生物损害的纤维，在碱液中较易溶解。未受微生物损害的纤维，在碱液中质量损失一般为0.6%，而遭受细菌和霉菌的纤维则达17.5%。测定微生物引起的病害的有效试剂是直接天蓝，较深的色泽显示受病的地方。

1.2 品种及分类

人类利用原棉有悠久的历史。中美洲和东南亚次大陆在5000年前或更早就开始利用。中国现在的广西、云南、新疆等地区，在2000年前已采用棉纤维作为纺织原料。在13世纪，中国长江流域普遍植棉，不久即推广到黄河流域各地。自此以后，棉花成为中国重要的纺织原料。18世纪产业革命以来，棉纤维成为全世界最大宗的纺织原料，在北美洲和南美洲、非洲广泛种植棉花。目前，中国、美国、前苏联地区、印度、巴基斯坦、巴西、埃及、苏丹等，都是重要的产棉国。我国主要产棉地区包括黄河流域、长江流域的中下游地区、甘肃河西走廊、新疆、辽宁等地。

1.2.1 棉花按产地分类

1）海岛棉　纤维细长富有丝光，强度高。长度一般为33～39 mm，最长可达64 mm，细度1～1.4 dtex（约7 000～90 007支）左右，单根纤维的强力平均在4～5 cN。纤维长度在35 mm以上又称为特长绒棉，以下的称为中长绒棉。世界广泛种植的海岛棉，发现于美洲大西洋沿岸群岛，后传入北美洲东南沿海岛屿，因而得名。埃及棉属于海岛棉种，在埃及经长期选育，品质优良，产量较高，种植面积很广。中国的海岛棉种在20世纪50年代自前苏联引入，经多次棉种更换，在新疆地区种植。

2）陆地棉　又称高原棉，是棉花栽培中重要的品种，栽培最广、产量最多。纤维色泽洁白，带有丝光，长度23～33 mm，细度1.5～2 dtex（约5 000～6 500支），可纺制10～100 tex（约10～100支）细纱。原产南美洲西北的安第斯山区域，以后广为传播，由墨西哥传入美国，又从美国传播到世界各产棉国。近年来，陆地棉在世界棉花总产量中占85%以上，在中国棉花总产量中占98%左右。19世纪末，我国开始引种美国陆地棉栽培种。20世纪上半叶试种和推广，50年代大规模进行棉种更换，以岱字棉代替亚洲棉和退化陆地棉，后又自育更新。陆地棉的生长适应性强，所以20世纪80年代以来自育的陆地棉品种已占棉花总产量的80%以上。

3）亚洲棉　纤维粗短，一般长度15～24 mm，细度2.5～4 dtex（约2 500～4 000支）。只能纺制28 tex以上（36支以下）的中、粗号纱。亚洲棉可纺性能差，但弹性好，适宜作起绒纱用棉、医药用棉和民用絮棉等。亚洲棉是古老的栽培种，最早在亚洲种植。亚洲棉在中国的种植历史至少已有2000年，所以又称中棉。在20世纪以前中国中原种植的都是亚洲棉。中亚和南亚在换种陆地棉以前，所种植的也是亚

洲棉。

4）非洲棉　又称草棉，纤维短而细，使用价值低下。我国早期曾在甘肃河西走廊一带种植。

1.2.2　按纤维的细度长度和强度分类

1）细绒棉　为陆地棉种。纤维线密度和长度中等。色洁白或乳白，有丝光。纺制成的棉纱较粗，是一般棉织物的原料。我国种植的棉花大多属于这一类。

2）长绒棉　为海岛棉种。较细绒棉细且长度长，品质优良。色乳白或淡棕黄，富有丝光，是用于纺制高档和特种棉纺织品的原料。它适宜于生长期较长、雨水少、日光足的棉区种植。现生产长绒棉的国家主要有埃及、苏丹、前苏联、美国、摩洛哥等。我国产量不多，新疆是我国长绒棉生产的主要基地。

3）粗绒棉　纤维粗短，色白或呆白，少丝光，只能纺粗特纱，作起绒织物等。由于产量低、纺织价值低，目前已趋于淘汰。

1.2.3　按纤维的色泽分类

1）白棉　正常成熟的棉纤维，呈洁白、乳白或淡黄色。棉纺厂使用的原棉，绝大部分为白棉。

2）彩色棉　通过棉花品种改良和基因工程技术获得的具有各种颜色的天然彩色棉，主要有棕色、绿色等。

1.2.4　按籽棉初加工的轧棉机不同分类

从棉田中采得的是籽棉。这时棉纤维并未从棉籽上分离，晒干后就送往轧棉厂进行初加工，或称轧花。初加工的目的是使棉纤维和棉籽分离，除去棉籽和部分杂质，得到皮棉（又称原棉），然后进行分级打包。籽棉轧花后所得的皮棉质量占原来籽棉质量的百分率称衣分率。衣分率一般为30%～40%。根据籽棉初加工采用的轧棉机不同，得到锯齿棉和皮辊棉两种皮棉。

1）锯齿棉　采用锯齿轧棉机轧得的皮棉称为锯齿棉。锯齿轧棉机的原理是利用几十片圆形锯片抓住籽棉，带着籽棉通过嵌在锯片中间的肋条，由于籽棉大于肋条间隙，故被阻止，从而使棉纤维与棉籽脱离。

锯齿轧棉机上有专门的除杂设备，有排僵肃杂（排去僵片、肃清杂质）的作用，因此锯齿棉含杂、含短绒较少，纤维长度较整齐。但由于锯齿轧棉作用剧烈，容易损伤较长纤维，也容易产生轧工疵点，是棉结、棉索和带纤维籽屑含量较高。又由于轧棉时纤维是被锯齿拉下来的，所以皮棉呈松散状态。

锯齿轧棉机的产量高，细绒棉现都用锯齿轧棉。

2）皮辊棉　采用皮辊轧棉机轧得的皮棉称为皮辊棉。皮辊轧棉机的原理是利用表面毛糙的皮辊粘住籽棉，带着籽棉通过一对定刀和冲击刀。定刀与皮辊靠得较紧，使籽棉不得通过。冲击刀在定刀外侧上下冲击，帮助棉籽与纤维脱离。

皮辊轧棉机没有排僵肃杂作用，所以皮辊棉含杂、含短绒较多，纤维长度整齐度较差。但由于皮辊轧棉作用较缓和，不易损伤纤维，轧工疵点也较少，但有黄根。皮棉呈片状。

皮棉轧棉机产量低，适宜加工长绒棉和低级籽棉，留种棉也用皮辊轧棉机加工。

1.3　棉的改性

1.3.1　丝光棉与双丝光棉

（1）丝光棉

棉纤维的主要组分是纤维素。将棉织物在20%～25%的烧碱中处理，烧碱侵入纤维素的微晶区，与纤维素大分子的羟基（—OH）发生加成反应。在生成纤维素的盐的同时，纤维素的结晶结构发生了变化。随着碱液不断在纤维中扩散，离子会不均匀分布从而产生渗透压，导致水分子进入纤维内部，使纤维膨胀，结晶区的排列顺序打乱，非晶区增大。在这种状态下施加张力，已经被打乱的纤维结晶区按张力的方向定向重新排列，形成新的结晶区。同时，棉纤维的形状也发生了变化，纤维纵向膨化，截面变圆，天然转曲消失。原来存在于织物内部的各种应力也消除，使织物得到定形。棉纤维在一定浓度的烧碱溶液或液氨中处理后，棉纤维没有发生被破坏的现象，而使棉纤维呈现丝一般的光泽，纤维强力也得到提高，这一工艺过程称为丝光工艺。经过丝光处理的棉称为丝光棉。经过丝光处理的棉纤维易于染色和漂白。丝光处理时应注意，如果采用低温需要碱液的浓度较高；采用高温则碱液的浓度较低。

丝光处理对棉织物的尺寸稳定性能有较大影响。棉纤维在碱溶液作用下，发生了溶胀，除了纤维素分子重排以外、纤维之间、纱线之间也有滑移。织物内的各种应力消除，织物的外形在新的张力条件下被固定下来。然而，这种外形的固定是有条件的。去除张力之前，织物上残留的碱量必须在50 g/kg以下，只有当残留碱被洗净时，棉纤维的新结构和已实现定形的尺寸才能得到充分稳定。因为只有碱液被充分洗去之后，新排列的各纤维素之间的新的氢键才会形成。洗除碱的过程中，施加的经纬向张力，需要同时存在，否则棉织物的稳定性会比较差。

冷碱作用于棉纤维的时候，使纤维截面变圆，织物表面光滑，对光线形成反射。织物内部或纱线的芯部纤维是否也被丝光，对光泽的影响不大。但是要提高丝光棉制品的档次，取得极好的尺寸稳定性，就必须使织物所有的纤维都要达到丝光效果。否则没有丝光的纤维由于内应力没有消除，仍要缩水。这种只发生在织物或纱线表面的丝光称为表面丝光。

要达到透芯丝光可以采用的方法有热丝光、湿丝光、直辊丝光等。热丝光的机理是升高碱液温度，棉纤维的溶胀相对于冷碱要差得多，不至于发生因急剧溶胀而阻碍碱液进一步向织物内部渗透。温度升高，碱液的黏度会有所下降，扩散性能从而得到提高，有利于碱液快速均匀地向织物和纤维结构内部渗透，获得均匀的丝光效果。湿丝光的机理是在低温下，湿织物用浓碱液处理，由于织物上的水分子使碱液表面张力减弱，同时将妨碍吸附、渗透的界面传质阻力减弱。当织物接触浓碱时，织物表面的浓度首先被稀释，因此织物表面的纤维不是立即膨胀，而会随着碱和水的交换达到均匀扩散的效果。碱液被稀释，黏度降低，扩散速度增加。直辊丝光的机理是若干根直辊和浮动辊互相挤压，多辊多轧有利于碱液的扩散和渗透，透芯丝光度增加。织物的紧密度较大时采用这种方式效果较好。

丝光棉面料则是以棉为原料，经精纺制成高支纱，再经烧毛、丝光等特殊的加工工序，制成光洁亮丽、柔软抗皱的高品质丝光纱线。丝光棉产品色彩鲜艳、外观美观、光洁，以这种原料制成的高品质面料，不仅完全保留了原棉优良的天然特性，而且具有丝一般的光泽，织物手感柔软，吸湿透气，弹性与垂感颇佳；加之花色丰富，穿着起来舒适随意而且不会起毛。

（2）双丝光棉

双丝光棉是在丝光工艺的基础上，进一步改善工艺效果的新型工艺。双丝光棉是用经过丝光的棉纱线制成织物，再对织物进行丝光处理。首先将纱线在张力条件下浸碱，利用丝光的基本原理，即棉纤维在浓碱中的不可逆溶胀，使纱线产生均匀柔和的光泽，并提高纱线的强力及对染料的吸附率。然后再对织物进行丝光处理，同样利用棉纤维在浓碱中的不可逆溶胀，将坯布在张力状态下浸碱，使丝光效果更全面彻底。经过第二次丝光后，碱液的作用与普通仅对纱线丝

光的棉织物相比，效果均匀，光泽更加亮丽自然，织物的外观和性能均得到提高。

双丝光棉主要用于仿丝绸织物。在组织设计上，应尽量避免棉织物常用的简单组织，而使用一些织纹富于变化的花式组织，以造成仿丝绸织物的外观视觉效果。

1）双丝光棉织物的色泽特征　纱线的第一次丝光使棉纤维的截面变成圆形，纵向扭曲消失，从而提高了纱线的均匀性和透明性，使丝光棉纱线具有真丝般的光泽。第二次的织物烧毛、丝光，将织造中由于摩擦产生的小毛羽烧去后，对布面进行整体丝光，使丝光效果更加均匀，产生持久而类似真丝般的光泽。

2）双丝光棉织物的尺寸稳定性　第一次丝光时，棉纤维的不可逆溶胀使纤维素大分子间的氢键被切断后在更稳定的位置上再产生的氢键固定下来，从而产生定形作用。第二次织物丝光时，棉纤维再次重新固定氢键位置，以消除织造过程中造成的不稳定力，使棉织物的伸缩变形稳定性有很大的提高。同时大大降低棉织物的缩水率。

3）双丝光棉织物的强力变化　由于棉纤维的溶胀而排除局部应力。外加张力之后，纤维的取向度提高，使丝光强力显著提高。第一次丝光强力提高10%～20%，第二次虽没有明显提高，但是仍有利于改善成品断裂强度的均匀性。

4）双丝光棉织物的吸附性　棉经过碱作用后，丝光纤维对水、碘、氢氧化钡和染料的吸附量有明显提高，从而织物的色泽鲜艳，图案清晰，染色均匀性好。其回潮率可以达到11%，而普通棉一般为8.5%。丝光后的棉纤维对氢氧化钡的吸附量，称为“钡值”。钡值可以用来检测丝光的质量，钡值越高说明丝光效果越好。

1.3.2　棉织物的抗皱免烫性能

1）棉织物的抗皱性能　抗皱性能是指织物在外力作用下产生折痕的回复程度，又称为折痕回复性。折皱发生的时候，纱线内部的纤维在折皱处发生弯曲，外侧受拉，内侧受压，当外力去除后，处于弯曲状态的纤维将逐渐回复，从而使织物也逐渐回复。

纤维的细度及截面形态影响纤维的折痕回复率，一般稍粗、截面为圆形的纤维回复率优于过细、非圆形截面的纤维。这是因为纤维的截面形态会直接影响外力去除之后纤维、纱线之间的切向滑动阻力大小。纤维的细度过大或过小对回复率的提高都是不利的，最佳的混纺比例视实际情况而定。纤维的纵向形态也会影响回复率，纤维纵向光滑的织物比纵向粗糙的织物回复率要好一些。棉纤维的截面为椭圆形，纵向有不规则的天然转曲，从这些方面来看，其折痕回复性能较差。

纤维的弹性是影响织物折痕回复率的最主要因素。棉纤维的弹性与其成熟度密切相关，故成熟度好的棉纤维织成的棉织物抗皱性能好。

纱线结构也会影响折痕回复率。纱线捻度适中时，其回复率好。因为捻度过低，纱线中的纤维松散，在外力作用下，纤维间易发生过大的滑移，这类滑移一般不能回复，从而使织物表面形成皱痕。捻度过大时，纤维产生很大的扭转变形，同时，纤维间束缚得很紧密，当去除外力后，纤维间做相对移动而回复的程度极低，会使织物表面产生的皱痕不易消退。因此要提高棉织物的抗皱性能需要对棉纱线适当加捻。

织物的几何结构对其折痕回复率也有较大的影响。织物厚度影响较大，一般厚织物的抗皱性好。机织物中交织点较少的织物抗皱性能好；针织物中，线圈长度长的，纱线间切向滑动阻力小，织物在外力作用下容易因较大的折皱变形而留下皱痕。

上面从纤维、纱线、织物结构这几点分别介绍了它们对棉织物折痕回复率的影响。但是通常对棉织物进行后整理来改善其抗皱性要比织物本身所起的作用大得多。所以可以采用树脂整理提高棉织物的抗皱性能。其原理是经过树脂整理之后，合成树脂中的某些官能团在纤维无定形区内与纤维素大分子链的羟基结合形成交链，从而增加了大分子间的作用力，减少了大分子间的滑移，提高了纤维的弹性回复率。棉织物经过液氨处理后，折痕回复率也会明显改善。因为液氨处理后纤维膨化截面变圆，结晶度下降，结晶颗粒变小，有助于纤维弯曲弹性的提高，从而改善了棉织物的折痕回复性。

2）免烫性能　织物洗涤后不经过熨烫所具有的平挺程度称为免烫性。它可以衡量服装的“洗可穿”特性，还用来评定棉织物的免烫整理效果。织物的免烫性能与纤维的吸湿性、织物在湿态下的折痕回复性及缩水性密切相关。一般来说，纤维吸湿性小的织物，在湿态下的折痕回复性好，缩水性也小的织物免烫性能较好。经过树脂整理后的棉织物，免烫性明显改善。液氨处理的棉织物，免烫性能也是大有改善。特别是高档棉织物，一般都要经过液氨免烫处理。液氨处理的机理是处理后氨分子中的氮原子能同纤维素分子中的自由羟基结合，形成氢键网状结构，有助于弹性回复，从而改善织物的平挺度。

1.3.3　彩色棉

1）彩色棉的结构与性能　彩色棉的形态结构大致与白棉相似，是细长不规则转曲的扁平状体。纤维的中部较粗，根部稍细于中部，梢部更细。成熟度好的纤维纵向呈转曲的带状且转曲数较多，成熟度较差的纤维呈薄带状且有很小的转曲数。彩棉纤维的截面与白棉相似，均呈腰圆形，或有中腔。但是彩色棉纤维的色彩呈片状，主要分布在纤维次生胞壁内。成熟度好的纤维截面比较圆润，胞腔较小；成熟度较差的纤维截面扁平，中腔较大。彩色棉的长度大多分布在20～30 mm的范围内，手扯长度是27 mm，主体长度偏短，长度均匀度较差，短绒率低，总体成熟情况偏低，但是基本上能满足纺纱的要求。以棕色棉为例测试，单纤的强力是5.75 cN，略高于白棉的5.68 cN。用烘箱法测试彩色棉的回潮率，结果是10.07%，也略高于本色棉。通过分析棕色棉和白棉的红外吸收光谱，发现两者的光谱是基本相同的，说明棕色棉具有与白棉相同的化学组成和分子构型。

2）彩色棉的鉴别　识别真假彩色棉制品，可以按下列简易方法识别。

① 天然彩色棉只有深、浅不同的棕、绿等颜色。

② 天然彩色棉通常颜色不鲜艳，原因是纤维外部有一层蜡状物质和木栓质保护层，因而外观暗淡、柔和。但经水洗（特别是热水加碱）后因木栓质减少，鲜艳度反而会增加。如长期暴露在强光下，由于光化学反应，纤维中的蜡质会变黄。

③ 如用显微镜观察其纤维断面，同一种颜色，天然彩色棉应是内深外浅，而用化工染料染成的纤维横断面，则是外表颜色深，而中心浅。

3）彩色棉的分类　彩色棉又称有色棉，是指棉纤维带有天然颜色的棉花。彩色棉按纤维色泽来划分，目前世界上主要有棕色和绿色两种基本类型，但由于纤维颜色深浅程度不同，不同学者在评价识别上也不尽一致，如有些把棕色称为棕红、粉红、褐色、咖啡色等，把淡棕色称为黄色、米色等。随着品种改良特别是基因工程研究的进展，有可能培育出新的有色棉品种。彩色棉按所属棉种类型可分为有色陆地棉、亚洲棉、海岛棉、非洲棉等。目前在棉属四大栽培种中均发现有彩色棉类型，但以陆地棉数量最多，亚洲棉次之，海岛棉和非洲棉最少。

4）彩色棉的应用　彩色棉不仅色泽自然、质地柔软、

富有弹性、穿着舒适而且不褪色。采用天然彩色棉为原料开发设计的时装面料，表面丰满细腻、光滑、手感柔软、悬垂性能好、吸湿透气，是制作内衣、高档衬衫、休闲服、童装等的环保型理想面料。

彩色棉还可以应用于医疗卫生、电子电力、石油行业及部队军需装备等领域。

1.4 用途

1.4.1 服装面料用途

利用棉纤维纺制纱线，按照不同的组织结构与加工工艺可以制作出风格迥然不同的织物。还可以将棉纤维与其他种类的纤维混纺，纺制出各式各样的棉混纺织物。这些棉类的纺织面料一般是服装用途。

（1）平纹类棉织物

1）平布　是中国棉织生产中的主要产品。这类产品是平纹织物，其经纬纱的特数及织物的经纬纱密度均比较接近，因此其经纬向紧度比约为1:1，且平布织物的经纬向紧度均为50%左右。平纹织物具有组织结构简单，质地坚固的特点。

根据纱线特数的不同，平纹织物可分为细平布、中平布和粗平布。细平布的经纬纱特数为20 tex以下（英制29支以上），中平布为21～32 tex（英制28～19支），粗平布为32 tex以上（英制18支以下）。平纹织物的外观，要求布面平整光洁，均匀丰满。其中细平布的布身轻薄，平滑细洁，手感柔韧，富有棉纤维的天然光泽，布面的杂质亦较少。粗平布则不然，其质地及外观等介于粗平布和细平布之间。

2）府绸　是一种低特数纱（高支）、高密的平纹或小提花织物。其径向紧度大，一般为65%～80%；纬向紧度则稍低于平布，经纬向紧度的比约为5:3左右。府绸织物具有的风格特征是：织物外观细密，经纬纱排列整齐，纱线条干均匀，布面光洁匀整，颗粒清晰丰满，手感柔软挺滑，具有丝绸感。另外由于府绸的经密比纬密大得多，故在织物中纬纱较平直，经纱屈曲较大，即织物表面有经纱凸起部分形成的菱形颗粒。菱形颗粒丰满是府绸织物具有良好外观的重要条件之一。府绸织物根据其纱线结构性质，可分为纱府绸、半线府绸（线经纱纬）和全线府绸三种。根据它的组织结构，可分为平素府绸、条府绸和提花府绸三种。根据纺纱工艺，可分为普通府绸、半精梳府绸（经纱精梳、纬纱非精梳）、全精梳府绸三种。根据加工方式，又可分为漂白府绸、什色府绸和印花府绸等。

（2）斜纹类织物

这类织物的外观特征，是在织物表面具有明显的斜纹线条（俗称纹路）。卡其类织物斜纹线要求“匀、深、直”，所谓“匀”是指斜纹线要等距；所谓“深”是指斜纹线条要凹凸分明；所谓“直”是指斜纹线条的纱线浮长要相等，且无歪斜弯曲现象。斜纹纹路的匀和直则是斜纹类织物的普遍风格。

斜纹类织物的种类很多，按其斜向可分为左斜纹和右斜纹两种。按组织可分为单面斜纹和双面斜纹两种。一般单面斜纹或双面斜纹组织的织物，如经纱为Z捻，常采用左斜纹；经纱为S捻，常采用右斜纹。在商业中常见的几种斜纹织物如下。

1）纹布　其组织结构是二上一下。从其表面来看，正面斜纹线条较为明显，反面则不太明显。斜纹布的质地较平布紧密而厚实，手感较柔软。斜纹布按所使用的纱线种类不同，可分为纱斜纹、半斜纹和全斜纹三种。按纱线特数的高低，可分为粗斜纹和细斜纹两种，凡采用29 tex以上（英制20支以下）棉纱织成的称为粗斜纹，采用29 tex以下（20支以上）棉纱织成的称为细斜纹。

2）哔叽　是二上二下斜纹组织。正反两面斜纹线明显程度相似，哔叽的质地较斜纹布紧密而厚实。按其使用纱线种类的不同，可分为纱哔叽、半线哔叽和全线哔叽三种。纱哔叽为左斜纹，半线哔叽和全线哔叽则为右斜纹。

3）华达呢　是二上二下斜纹组织。按其所用纱线种类的不同，亦可分为纱华达呢 、半线华达呢和全线华达呢三种。同样，纱华达呢为左斜纹，半线华达呢和全线华达呢为右斜纹。

4）卡其　按其所用纱线种类的不同，可以分为纱卡其、半线卡其和全线卡其三种。纱卡其一般都采用三上一下斜纹组织，因此，在它的正面，斜纹线粗而明显，反面斜纹线条不明显，故称单面卡其，其斜纹方向为左斜纹，质地较紧密且结实。半线卡其和全线卡其多数采用二上二下斜纹组织，正反两面的纹路相同，故称双面卡其。线卡其也有采用三上一下斜纹组织的。这种面料正面的右斜纹比二上二下斜纹更显得粗壮突出。

哔叽、华达呢、双面卡其均采用二上二下斜纹组织，其区别主要在于织物的经纬向紧度不同，经纬向紧度比的不同。哔叽的经纬向紧度及经纬向紧度比均较小，因此织物比较松软，布面的经纬纱交织点较清晰，纹路宽而平。华达呢的经向紧度及经纬向紧度比均较哔叽大，且华达呢的经向紧度较纬向大1倍左右，因此布身较挺括，质地厚实，不发硬，耐磨而不折裂，布面纹路的间距较小，斜纹线凸起，峰谷较明显。双面卡其的经纬向紧度及经纬向紧度比最大，因此布身厚实，紧密而硬挺，纹路细密，斜纹线则较华达呢更为明显。这三种织物中，双面卡其的质地为最好，坚实耐穿，华达呢次之，哔叽更次。不过，有些紧度较大的双面卡其，由于坚硬而缺乏韧度，抗折磨性较差，在外衣的领口、袖口等折缝处往往易于磨损折裂。同时由于布坯紧密，在染色过程中，染料往往不易渗入纱线内部，因此布面易产生磨白现象。

（3）贡缎类织物

这是一种用缎纹组织织成的一种高档棉织物，有直贡缎（经面缎纹组织）和横贡缎（纬面缎纹组织）两类贡缎类织物。实际生产过程中，一般采用五枚缎纹组织织制贡缎织物。由于这类织物采用的是缎纹组织，在一个组织循环中经纬纱的交织点较少，所以既富有光泽又质地柔软，布面精致光滑且富有弹性。经加工整理后，这些特点就更加明显。因此贡缎织物具有“光、软、滑、弹”的特点。

（4）特殊棉织物

1）平绒　又称为丝光平绒，属于棉织物中的较高档产品。采用双层组织织造。有割经平绒和割纬平绒这两种平绒。织造时，由两组经纱和一组纬纱交织，其中一组经纱是绒经，一组是地经，织成一块联线较长的双层布。再用割绒机把双层布之间的联线割断，成为两块布。然后经过刷毛整理，纱线的头端就成为整齐耸立的绒毛，平坦地分布在整个布面。平绒面料地特点是布面绒毛丰满平整，光泽很好，富有弹性，手感柔软，保暖性强。主要用于鞋帽、服装、幕帘及装饰品。

2）灯芯绒　又称为条绒。采用一组经纱和两组纬纱，其中一组纬纱和经纱织成底布，另一组纬纱和经纱织成宽窄不同的带状浮纱浮在布面上。然后用割绒机把浮纱割断，再经刷毛、整理，布面就会形成耸立的绒毛。灯芯绒可织成粗细不同的条绒，绒条宽的绒毛会较长，绒条细的绒毛紧密而平坦，有些类似于平绒。常见的有各色的细条、中条、宽

条、粗细条混合的灯芯绒，还有印花、提花、色织灯芯绒等。其特点是质地厚实、柔软、耐磨、保暖性能好。可用于外衣面料、沙发布等。

3）牛仔布　是一种粗斜纹组织的纯棉制品。质地紧密、坚固耐穿。一般采用经纬纱均为粗支棉纱织造，而且经纱多用靛蓝色，纬纱多用本白色。织物正面经浮点多，显蓝色；反面纬浮点多，显本白色。织物斜纹纹路清晰，多次洗涤之后，蓝白两色越发分明。其色泽与面料风格受到人们的喜爱。这类面料适宜制作劳动服装、家居便服、休闲服饰等。由于大量用于缝制牛仔裤，市场上就称这类面料为牛仔布。

4）牛津布　是一种起源于英国并以牛津大学命名的传统精梳棉制品，又称牛津纺。采用较细的精梳高支纱线作为双经，与较粗的纬纱以纬重平组织交织而成。特点是布身柔软、色泽柔和、透气性能好、穿着舒适。可用于衬衫、运动服装及睡衣等。

5）泡泡纱　是一种布身呈凹凸状泡泡的薄形棉制品。有漂白、素色、印花等品种。其特点是穿着透气舒适，洗后不需熨烫，适宜制作衬衣、睡衣和衣裙、女衫、童装等。泡泡纱的加工方法主要有机织和化学方法等。机织采用地经和起泡经两支不同的经轴，起泡纱的纱支较粗，送经速度比地经快约30%，因而织成的布身形成凹凸的泡泡。再经过松式后整理加工，即成为机织泡泡纱。化学方法是用氢氧化钠印在布面印花部分，再经松式洗烘。布面上受氢氧化钠作用的部分棉纤维会发生收缩，未印的部分则不收缩，布身就会逐渐形成凹凸状的泡泡。

6）麻纱　是指一般采用变化纬重平组织织成的棉制品。因此在织物的表面呈现宽窄不同的纹路。麻纱织物的纹路应突出而挺直，经纬纱张力均匀且排列均匀布，面光洁且布边平直整齐。麻纱通常用低特数纱织制，经纱的捻度较一般纱线为高，约增加10%左右，纬纱捻度则比一般织物适当降低，因此经纬密度虽较稀，仍具有挺括、滑爽、轻薄透凉的风格，适于作夏季服装用织物。

7）巴厘纱　又名玻璃纱。是用高支棉纱（或棉与化纤混纺纱）织制的棉制品。采用平纹组织，经纬纱细度和密度都比较相近。其产品有漂白的，也有染色与印花制品。这类面料的特点是布孔清晰，透气性能好，手感挺括滑爽。主要用于夏季衬衫、外衣以及窗帘等。

8）麦尔纱　是一种稀疏的平纹棉织物，也包括化纤与棉混纺织物。麦尔纱的纱线粗细、密度等外观与巴厘纱相似，但是不完全相同。麦尔纱手感柔软，巴厘纱挺爽；麦尔纱的布孔清晰度和透明度不如巴厘纱。麦尔纱一般采用普梳纱织成，具有布身柔软、质地轻薄、透气性好、吸湿性较好及穿着舒适等特点。麦尔纱可以分为漂白、什色和印花三种。一般用来制作衬衫、内衣、头巾等。

9）结子布与竹节布　结子布是使用表面上缠绕大小不同结子的花式结子纱织制成的棉类织物。结子布的表面呈现立体感较强的颗粒状。结子是在梳棉工序中采用特殊工艺产生的。多用于服装面料与装饰用品。

竹节布是直径明显粗细变化，而外形类似竹节的竹节花式纱线织成的棉织物。另外，也有毛型、化纤型竹节纱。竹节布外观花纹效应较好，还可以减少与身体接触面积，夏季穿着舒适、美观。竹节布多用于服装面料、装饰用品等。

10）防羽绒布　可用于各种羽绒制品的面料和衬里，可以防止羽绒向外钻出。大多采用精梳棉作经纬纱，坯布经印染的树脂与防绒液处理后，可使织物的交织空隙充填，提高防羽绒、防水、防风性能。具有结构紧密、透气量小、质地坚牢、防羽绒强、布面匀整及手感柔滑等风格。主要用于羽绒面料里料、鸭绒被面料等。

1.4.2 医疗卫生用品

棉制品在医用方面主要有医用的棉线、绷带、棉纱布及药棉等。由于棉坯布具有良好的吸湿性能和透气性能、触感轻柔、抗过敏等优点，所以采用纯棉织造的布作为医用手术布。织物组织结构疏松，染成淡蓝色，给人以轻松安全感，增强了病人战胜疾病的信心。医用手术布传统上采用平纹的纯棉机织物，结构稀疏，透气性好。如今也有采用非织造布技术制造的医用手术布，在原有的优良性能基础上，更加柔软、透气均匀。

纯棉普通纱布医用绷带和纯棉弹力绷带是医用绷带的主要种类。其中弹力绷带包扎使用方便，包扎后不易松脱，患者敷用舒适且透气性好，松紧适当。可以减轻病人的痛苦，防止肌肉收缩，促进静脉淋巴回流，改善肿胀，有利于功能的迅速回复。而且对人体的皮肤没有刺激和副作用。另外还有医用脱脂棉、棉球、棉棒、止血药棉等。

随着医学高科技的发展，棉在医学中的应用越来越广泛。在一些大型医科手术中，特制的棉线可以作为止血棉的导线。在手术过程中，每加入一块止血棉，就使用一根棉线标记。这样在手术结束的时候，基本可以避免药棉留在人体内的医疗事故。

1.4.3 家居装饰用纺织品及床上用品

纯棉制品或棉与其他类纤维混纺制品，在家居、酒店、餐饮服务业的使用是十分广泛的。如窗帘、毛巾、床罩、枕罩、棉絮等。

2 毛纤维

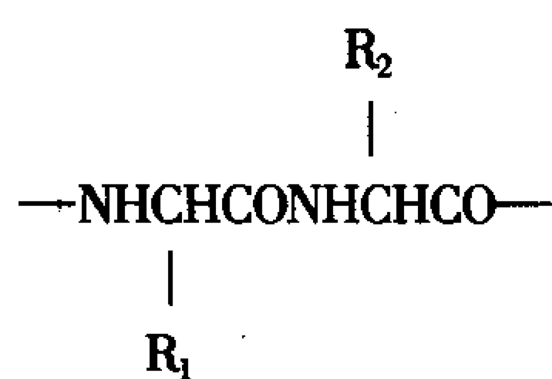
毛类纤维主要有羊毛、驼毛、兔毛等。其中羊毛是产量最大、应用最广的毛纤维。羊毛纤维一般取自于绵羊，羊毛的优良特性是弹性好、手感丰满、吸湿能力强、保暖性好、不易沾污、光泽柔和，染色性好以及独特的缩绒性质。可以用于织制风格各异的四季服装或特殊要求的工业呢绒、呢毡、衬垫材料，还可以织制壁毯、地毯等室内装饰品。

羊毛纤维的主要组成物质是一种不溶性蛋白质，称为角朊。它是由多种 α－氨基酸缩合而成的长链分子，组成元素还包括碳、氢、氧、氮以及硫。

2.1 结构与性能

2.1.1 羊毛纤维的结构特征

（1）纤维结构



R是氨基酸分子中的侧基，随蛋白质纤维的不同，其形式与含量均不同。氨基酸的种类很多，有丙氨酸、胱氨酸、谷氨酸、甘氨酸等，目前已知的大致有20多种。

蛋白质的结构可以分成多种层次结构。首先是分子链中氨基酸基团的排列顺序，这是一级结构。然后是大分子链段由—NH—和—CO—形成的氢键，保持稳定状态而形成折叠的二级结构。有 α 螺旋形和非 α 螺旋形两类二级结构。蛋白质纤维中，二级结构主要是 α 型和 β 型两种。

角质蛋白质的种类有很多，具体组成随羊毛种类的不同而异。即使在同一种类中，各种组成成分的含量也有所不同。羊毛角蛋白质中胱氨酸的含量在3%以上，有弹性，属于硬质角蛋白质。角质蛋白质中的胱氨酸剩基形成众多的大分子链间的交键，不溶于普通蛋白质溶剂中。角质蛋白质可以形成以结晶形式为主的结构，也可以形成不含有结晶的无定形结构，或者结晶与无定形相混的两相结构。

羊毛角蛋白质的结构一般由羊毛纤维整体的X射线衍射图像推算得到。由于羊毛的X射线衍射图像有明显的干涉斑点，因而内部应该存在着结晶结构。同时，也有漫射背景，则表明羊毛纤维中也有无定形结构存在。

最早提出的羊毛蛋白质大分子的空间构型是α－螺旋结构。螺距0.54 nm，一个螺旋中有3.6个氨基酸剩基，每个剩基在大分子轴向的距离为0.15 nm。

20世纪60年代Wilson提出双螺旋结构模型。在该模型中，角质蛋白质大分子链盘绕成螺旋形，大分子链的中心线也围绕一个中心线成螺旋形。由于在前一种模型中，所给出的重复单元尺寸的计算值，与实测结果不完全吻合。双螺旋结构模型可以修正前一模型的不足。

Wilson进一步给出α-角质蛋白质的构型。基原纤有三个双螺旋分子链，被非螺旋结构区分成等长度的区段，螺旋型结构区段和非螺旋型区段的长度之和为6.6 nm。非螺旋型区段的分子链上具有等间距配置的胱氨酸剩基。分子链上其他胱氨酸间的隔距为3.95 nm。

(2) 微原纤和巨原纤结构

从电子显微镜观察羊毛纤维，发现分裂出长7.5 nm的微原纤。原纤的头端分裂成9个更细、直径为2 nm的基原纤。如果可以分离到更细的直径为1 nm的分离物，一般认为是单个大分子链。理想的微原纤结构模型是由（9+2）个基原纤组成，9个基原纤沿微原纤的表面排列成环状，另外两个位于环的中心。

巨原纤的结构可以方便地用电子显微镜观察到。在副皮质细胞中，巨原纤的断面中布满呈六角形的微原纤。微原纤的直径约为7 nm，而且微原纤之间充满了无定形结构的原纤间基质。正皮细胞中，中心部分也有六角形配置的微原纤，不过其中大部分区域内的微原纤排列成同心圆或指纹状。这种形态表明，在副皮质细胞中，巨原纤内的微原纤轴的方向与巨原纤轴的方向相同。在正皮质细胞中，巨原纤内的微原纤，与巨原纤倾斜成一定的角度，各微原纤的断面投影相互部分重叠。因此，在电子显微镜下呈环状黑色和白色连续弧形。在巨原纤的中心部分，微原纤的倾斜角度较小，微原纤轴和巨原纤轴几乎平行，所以可以观察到分散的呈六角形分布的点。

一般在副皮质巨原纤中，微原纤之间的原纤间物质的量比正皮质巨原纤的多，所以副皮质巨原纤内微原纤的间距较大。

(3) 角质和皮质层整体结构

研究认为，羊毛经过醋酸氧化处理的生成物，可以根据溶解能力的不同，分成α、β、γ三种角质物，这三种角质物的分子量和含硫量不同。α－角质物的分子量最高，含硫量最低，羊毛中α－角质物的含量约为60%。γ－角质物的分子量最低，含硫量很高，在羊毛中占30%。β－角质物在羊毛中的含量为10%，是经醋酸氧化作用后的不溶物。

羊毛的组成及结构非常复杂，因而可以推知具有多样化的性质。羊毛大分子链的α结构，经过拉伸后，可以转变为β结构。这两种结构转换是可逆的，当去除外力后，纤维大分子可以依靠自身的热运动再回复到α结构。羊毛纤维的各层微细结构及形态如图3.3-8所示。

(4) 羊毛纤维的形态结构

羊毛的纵面是呈鳞片状覆盖的圆柱体，具有天然卷曲。羊毛的截面近似于圆形或椭圆形，由外至内是表皮层、皮质层，有时还有髓质层，如图3.3-9所示。

1）表皮层　是由片状角朊细胞组成的，像鱼鳞或瓦片一样重叠包覆在羊毛纤维的表面，因此又称鳞片层。鳞片可以分为内层、外层和鳞片表层。鳞片与鳞片之间有胞间物质，是无定形结构的物质，厚约2.5 nm，不能染色。

把羊毛浸入氯水中，表面隆起出现串联状的小水泡。浸入溴水中常发生腐蚀作用，使鳞片的表面隆起。隆起的一层是鳞片表层，氯水处理得到的鳞片表层厚度是2.3 nm，溴水处理得到的则是14 nm。鳞片表层会隆起起泡的机理，一般认为是由于羊毛鳞片表层有渗透性，水分透过鳞片表层进入鳞片，使鳞片中的蛋白质部分溶解，渗透压加大，更多的水分进入而形成水泡。这种现象又称Allworden效应。

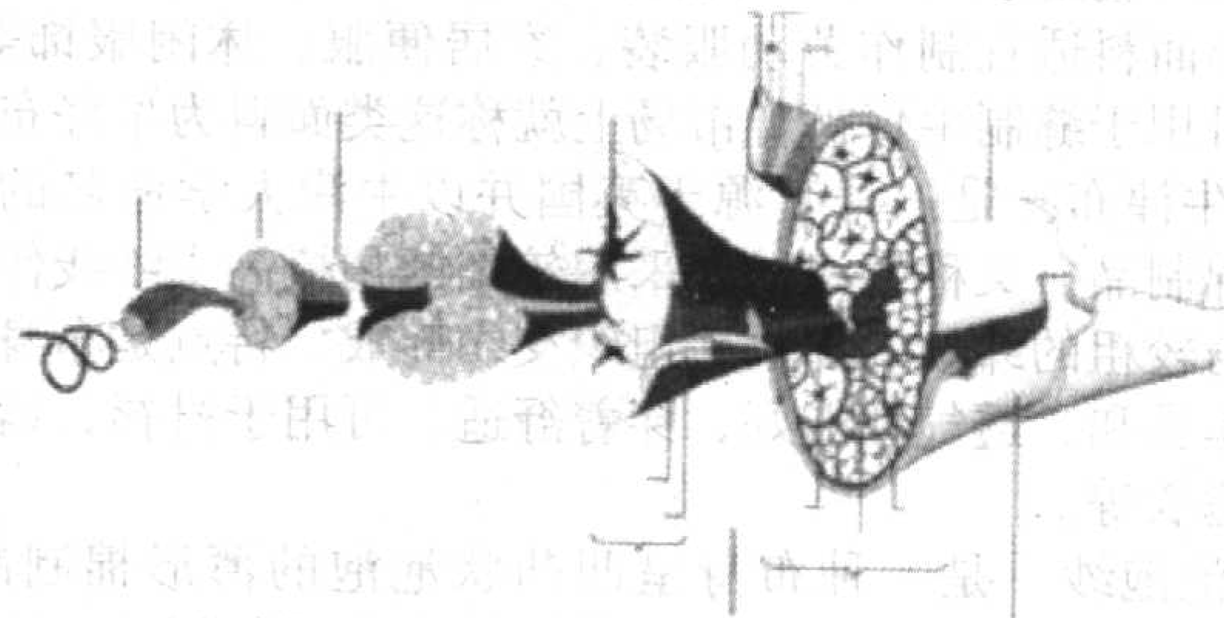


图3.3-8　羊毛纤维各层次结构示意图



图3.3-9　羊毛纤维结构形态

鳞片的根部生长在毛干上，梢部不同程度地伸出纤维表面，向外张开，伸出的方向大多指向羊毛尖部。由于鳞片的作用，使得逆鳞片方向的摩擦因数大于顺鳞片方向的摩擦因数，这种现象称为定向摩擦效应。如果把羊毛纤维或羊毛织物用化学剂处理或给以湿热，鳞片就会张开，同时加以反复摩擦挤压，由于定向摩擦效应，使纤维保持根部向前运动的方向性。这样，各种纤维带着和它纠缠在一起的纤维按一定方向缓缓蠕动，就会使羊毛纤维啮合成毡，羊毛织物收缩紧密。羊毛的这种特殊性质称为羊毛的缩绒性或毡缩性。羊毛纤维具有优良的伸长能力和弹性回复性，能促使反复挤压时纤维的蠕动。羊毛的天然卷曲可以使纤维交叉穿插，也有助于缩绒。利用羊毛的缩绒性能可以织制丰厚柔软且保暖性良好的织物。但是缩绒性会影响洗涤后织物的尺寸稳定性，并对织制织纹要求清晰的薄型织物不利。采用化学药剂破坏羊毛鳞片，或者涂上树脂使鳞片失去作用，可以达到缩绒的目的。鳞片排列的密度和伸出于羊毛纤维表面的程度，对羊毛光泽和表面性质影响较大。细羊毛鳞片排列紧密，呈环状覆盖，伸出端较突出，因此光泽柔和，摩擦因数大，并有优良的缩绒性。粗羊毛的鳞片排列较疏，呈瓦片状或龟裂状覆盖。表皮层对羊毛纤维起到保护作用使羊毛纤维不受到或少受到外界条件的影响。

2）皮质层　是羊毛纤维的主要组成部分，是由稍扁的角朊细胞组成的。羊毛纤维的皮质层决定了其物理性质。皮质层中的皮质细胞一般有两种，即结构疏松的正皮质和结构紧密的副皮质。在皮质层内，副皮质细胞中的巨原纤密集排列，巨原纤间基质很少，各原纤之间不易区分。正皮细胞内，巨原纤间充塞的巨原纤间基质较多，各个巨原纤的区分较明显。中皮质细胞内巨原纤的配置介于正副皮质细胞之间。

羊毛品种不同，其皮质层内正副皮质细胞的配置也不同。羊毛的正副皮质细胞分居于纤维的两侧，并在长度方向

上不断转换位置。由于两种皮质层的物理性质不同引起的不平衡，使羊毛具有明显的规律性卷曲。在羊毛纤维中，正副细胞相互缠绕，正皮质细胞位于弯曲着的羊毛外侧，副皮质细胞处于卷曲的羊毛内侧。如果羊毛的这两种皮质的比例差异很大或呈皮芯分布，则羊毛纤维卷曲不明显。

皮质细胞是梭形的，长 50 ~ 100 μm，直径 3 ~ 6 μm。一般地正皮质细胞较长、较细，副皮质细胞较粗、较短。细胞内部的巨原纤大部分和细胞的长度相等，外部有细胞膜包覆，细胞间有胞间物质。各个细胞都有细胞腔，腔中有原生质干涸物。观察羊毛角蛋白质的微细结构时，需要将试样染色，使金属原子在纤维内某些部位淀积，从而增加反差。然后用电子显微镜进行观察。由于染色方法及观察时的误差会给结果带来差异，所以要选择适当的染色方法，再验证观察结果，才能得到正确的结论。

皮质层发育越完善，在整个羊毛纤维中所占比例越大时，纤维的品种就越优良，表现为强度、卷曲、弹性等都较好。皮质层中还有天然色素，因此颜色难以去掉。

3）髓质层　是由结构松散和充满空气的角朊细胞组成的。细胞间相互联系较差，而且呈暗黑色。髓质层使纤维的强度、卷曲、弹性、染色性都变差，从而影响纤维的纺纱价值。一般羊毛越粗，髓质层的比例越大。不是所有的羊毛都有髓质层，品质优良的羊毛纤维不具有这一层，或者只是断续的髓质层。

(5) 羊毛纤维的生长及毛被的形态

1）羊毛纤维的生长情况　如图 3.3-10 所示为羊毛纤维如何由羊皮肤上的细胞发育而成的。

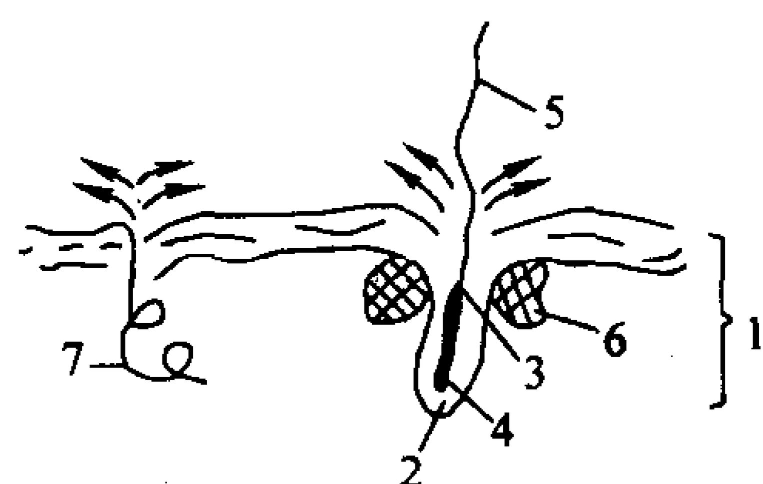


图 3.3-10　羊毛纤维生长示意图

1—皮肤；2—毛囊；3—毛根；4—毛乳头；5—羊毛纤维；6—脂肪腺；7—汗腺

羊毛纤维的生长过程中，首先在生长羊毛处的细胞开始繁殖，形成突起物，向下伸展到皮肤内，使得皮肤在这个地方向内部凹进成为毛囊。在皮肤内部的羊毛称为毛根，其下端被毛乳头所包覆。毛乳头供给养分，使细胞继续繁殖，向上生长，凸出皮肤，从而形成羊毛纤维。有几个脂肪腺附在毛囊上生长，这些脂肪腺会分泌出油脂性物质包覆在羊毛纤维的表面，称为羊脂。汗腺由皮肤深处通到毛囊附近，开口于皮肤表面。汗腺分泌出汗液包覆在羊毛纤维的表面，称为羊汗。羊脂与羊汗混合在一起又称为脂汗。

2）毛被的形态　羊毛纤维是不均匀成簇地生长在羊毛皮肤上。在一小簇羊毛中，有一根直径较大，毛囊较深的称为导向毛。围绕着导向毛生长的较细的几根或十几根羊毛称为簇生毛，从而形成毛丛。毛丛之间有较大的距离。成簇生长的羊毛由于卷曲和脂汗等因素互相粘连在一起。因此，从羊身上剪得的羊毛是一片完整的羊毛集合体，称为毛被或套毛。一般同质细毛羊种的导向毛较细，它与簇生毛的细度、长度等性质差异较小。毛丛的底部到顶部具有同样的体积，顶端没有长毛凸出，呈整齐的平顶形毛丛。毛丛自上部至底部都成一整块，称为封闭式毛被。这种毛被毛的密度较高，含土杂较少，毛的质量好。异质粗毛羊种的导向毛与簇生毛的细度、长度等性质差异较大。细短的毛生在毛丛底部，粗长的毛突出在毛丛尖端，相互扭结成辫，形成毛辫形毛丛。剪下的毛被底部互相连在一起，而上部毛辫互不相连，称为开启式或开放式毛被。这种毛被毛的密度较稀，含土杂较多，毛的质量较次。

2.1.2　羊毛纤维的性能

(1) 羊毛的物理力学性能

1）羊毛纤维的细度、线密度　羊毛纤维的线密度与其他各项物理性能关系很大。一般羊毛纤维越细，其线密度就越均匀，强度较高，卷曲多，鳞片密，光泽柔和，脂汗含量高，但是长度偏短。因此线密度是决定羊毛品质好坏的重要指标。羊毛纤维线密度小有利于成纱强力和成纱条干。但是过细的羊毛纤维纺纱时较容易产生疵点。羊毛纤维的线密度与毛织物的品质和风格关系也很紧密。

表示羊毛纤维线密度的常用指标有平均直径、品质支数和特克斯数。如果已知纤维直径根数分布情况，可以用直径变异系数来表示羊毛的线密度不匀情况。羊毛纤维的直径差异很大，最细的绒毛直径约为 7 μm，最粗的直径可达 240 μm。即使在同一根羊毛纤维上，直径的差异也会达到 5 ~ 6 μm。造成羊毛线密度差异的原因很复杂，包括羊毛的品种、年龄、性别、毛的生长部位以及饲养条件等。同一只羊上，肩部的毛最细，体侧、颈部、背部的毛次之，前颈、臀部和腹部的毛较粗，喉部、小腿下部、尾部的毛最粗。品质支数是羊毛业中长期沿用下来的表示羊毛线密度的一个指标。目前商业上的交易，毛纺工业中的分级、制条工艺的制定都以品质支数作为重要依据。过去品质支数是指根据当时纺纱设备和纺纱技术水平以及毛纱品质的要求，将各种线密度的羊毛实际可能纺得的英制精梳毛纱支数，表示羊毛品质的好坏。随着科学技术的发展、纺纱方法的改进，对纺织品品质要求的不断提高和纤维性能研究工作的进展，羊毛品质支数已经失去它原来的意义。目前羊毛品质支数仅仅表示平均直径在某一范围内的羊毛细度指标，见表 3.3-3。

表 3.3-3　中国羊毛细度和品质支数对照表

品质支数	细度范围 /μm	细度偏差 /μm	变异系数 /%	品质系数	细度范围 /μm	标准差 /μm	变异系数 /%
80	14.5 ~ 18.0	±3.60	20.0	50	29.1 ~ 30.0	±9.00	29.0
70	18.1 ~ 20.0	±4.51	22.0	48	30.1 ~ 34.0	±10.20	30.0
66	20.1 ~ 21.5	±4.97	22.7	46	34.1 ~ 37.0	±11.85	32.0
64	21.6 ~ 23.0	±5.43	23.6	44	37.1 ~ 40.0	±13.20	33.0
60	23.1 ~ 25.0	±6.40	25.6	40	40.1 ~ 43.0	±15.48	36.0
58	25.1 ~ 27.0	±7.28	27.0	36	43.1 ~ 55.0	±22.55	41.0
56	27.1 ~ 29.0	±8.12	28.0	32	55.1 ~ 67.0	±31.49	47.0

羊毛的线密度作为一项非常重要的指标，直接影响到羊毛的加工生产过程和制成品的质量，也对毛织物的手感、悬垂性以及穿着舒适性等都产生重要的影响。

① 线密度与纺织产品性能的关系　羊毛线密度和它的各种性质有很大的相关性。一般地说，羊毛越细，线密度离散越小、相对强度越高、卷曲度越大、鳞片越密、光泽更趋于柔和、脂汗含量越高，但长度偏短。因此羊毛线密度是决定羊毛品质好坏的重要指标。它对成纱性质和加工工艺也有

很大影响。

② 线密度与纺纱支数的关系　羊毛的纺纱性能主要取决于羊毛的线密度。为了保证纱线具有一定的强度和良好的纺纱状况，常以细纱断面中羊毛的平均根数来衡量纺纱能力，一般以30～40根较为适宜。显然，纱线断面中纤维根数多，纺纱断头率越低。因此在纱线品质要求一定时，细纤维可纺高支纱。

③ 线密度、线密度不匀与毛条条干不匀的关系　毛纤维的线密度对毛纱的条干不匀率有很大的影响。毛条的条干不匀率反映了纱的短片段内粗细不匀的情况，它除了影响织物的外观外，与纱的强度也有关。条干不匀率高的纱，其强度偏低。采用数理统计分析毛纤维线密度、线密度不匀与细纱理论不匀率之间的关系：

$$C=\sqrt{\frac{1}{n}(1+C_{\mathrm{a}}^{2})}=\sqrt{\frac{N}{N_{\mathrm{m}}}(1+C_{\mathrm{a}}^{2})} \qquad (3.3\text{-}1)$$

式中，C 为纱的截面积不匀率；C_{a} 为细纱中纤维的截面不匀率；n 为细纱截面中纤维的根数。

从上式可以看出：毛纤维越细，线密度越均匀，纱的截面中纤维平均根数越多，则纱的截面积不匀率 C 越小，纱的条干越均匀；但是毛纤维的线密度过细时，细纤维在纺纱过程中易纠缠成结，从而影响纱的质量。另外，太细的毛纤维也会使织物表面产生起毛起球现象。

④ 线密度与毛织物的品质和风格的关系　为了体现各类品种毛织物的不同风格，通常应该相应地选用不同线密度的毛纤维。粗纺纤维中，要求手感丰满柔软，质地紧密的高级织物，多选用品质支数为60～64支的细羊毛或一级改良毛。精纺产品中一般轻薄织物要求织物表面光洁，纹路清晰，手感爽，因而大多选用同质细羊毛和改良毛。绒线要求手感丰富，富有弹性，具有一定的强度，耐穿耐磨，耐拆洗，因此，粗绒线原料最好是用同质毛46～58支半细毛、异质毛、二、三级改良毛或土种毛。作为内衣穿着的羊毛衫，则需要选用很细的羊毛原料。

总之，羊毛直径是羊毛纤维最为重要的性能指标。一般说来，羊毛越细，其长度越短，单纤维的绝对强度越小，而相对强度越大；羊毛越细，卷曲度越高，表面的鳞片越密，光泽越柔和，摩擦因数越大；羊毛越细，抗弯刚度越小，弹性模量越大；羊毛越细，平衡回潮率越高，脂肪含量越高，净毛率越低等。这说明羊毛直径与其他性能的关系非常密切。同时，它与羊毛制成品的服用性能密切相关，对毛纺中工艺参数的选择有着重要的影响。此外，原毛的平均直径也是决定其价格的主要因素。

2）羊毛纤维的长度　羊毛长度是羊毛品质中仅次于细度的重要标志之一。由于羊毛纤维有自然的弯曲，羊毛长度可分为自然长度和伸直长度两种。羊毛自然长度是指毛丛在自然状态下两端之间的直线距离，单位以厘米计算。该指标在养育生产和绵羊育种工作中应用较多。羊毛伸直长度是指羊毛纤维的弯曲在外力作用下被拉直，但还没有延伸时毛纤维两端之间的距离，单位以毫米计。该指标在毛纺工业中应用较多。

羊毛纤维的长度随羊毛的品种、年龄、性别、毛的生长部位、饲养条件、剪毛次数和季节等的不同差异很大。中国的细羊毛长度一般在5.5～9 cm范围内，半细毛的长度可以达到7～15 cm，粗羊毛则为6～40 cm。在同一只羊身上，肩部、颈部和背部的毛较长，头、腿、腹部的毛较短。

羊毛纤维的线密度相同时，纤维长且整齐、短毛含量少的羊毛，成纱强力和条干都较好。羊毛的长度是决定纺纱特数和选择工艺参数的重要依据。

3）羊毛纤维的卷曲　羊毛纤维的卷曲有深有浅。根据卷曲的深浅即波高，以及长短即波宽不同，卷曲形状可以分为三种，如图3.3-11示。

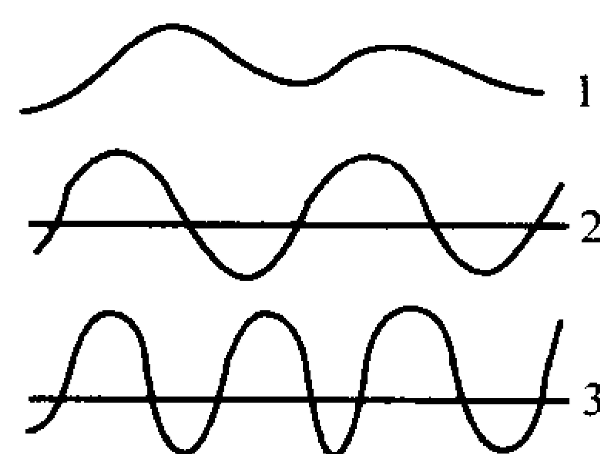


图3.3-11　羊毛纤维的卷曲形态示意图
1—弱卷曲；2—常卷曲；3—强卷曲

由图3.3-11可知，弱卷曲的特点是卷曲的弧不到半个圆周，沿纤维的长度方向比较平直，卷曲数较少。半细毛纤维和异质毛纤维的卷曲大多属于这种类型。常卷曲的特点是卷曲的波形沿羊毛纤维轴线两侧近似半圆形，细羊毛纤维的卷曲大多属于这种类型。强卷曲的特点是卷曲的波幅较高，卷曲数较多，对拉伸力有较强的回复力。细毛羊腹部的毛大多属于这种类型。

弱卷曲的羊毛，梳纺时成网成条困难，落毛率较高。常卷曲的羊毛多用于精梳毛纺，纺制富有弹性和表面光洁的纱线和织物。强卷曲的羊毛适用于粗梳毛纺，纺制表面毛茸丰满、手感好、富有弹性的呢绒。羊毛纤维的卷曲与毛被形态、纤维线密度、弹性、抱合力、缩绒性等都有一定关系。卷曲数过少会发生清花纤维卷成形困难，粘卷严重，梳理纤维网下坠，成条差等弊病，甚至无法纺纱，所以对纤维的可纺性影响很大。

常用天然纤维中，羊毛纤维的抗拉强度是最低的，一般羊毛纤维细度较细，髓质层较少时，其强度会提高。羊毛纤维拉伸之后的伸长能力在天然纤维中也是最大的，羊毛纤维的断裂伸长率在干态条件下可以达到25%～35%，湿态条件下达到25%～50%。除去外力之后，羊毛纤维的弹性恢复能力也是常用天然纤维中最好的，因此用羊毛纤维织制而成的织物不易产生皱纹，其服用性能良好。

4）羊毛纤维的光泽和色泽　按照羊毛纤维的光泽强弱可以将羊毛分为全光毛、半光毛、银光毛和暗光毛四种。羊毛纤维的光泽越好，毛织品的品质也越高。

① 全光毛　是羊毛纤维中光泽最强的一种。粗长毛纤维的大而平整的鳞片反光形成强烈的光泽。马海毛和中国西宁毛都属于全光毛，而马海毛的光泽最强。

② 银光毛　又称珍珠光毛。细绵羊毛纤维一般都有银色的光泽，很像珍珠反映出来的光泽。其形成原因是细绵羊毛纤维的鳞片漫反射光使羊毛纤维柔和，明暗适中。另外，细毛绵羊的皮质层结构品质优良，能把被纤维吸收的一部分入射光再反射出来，从而形成上等纺织用绵羊毛特有的珍珠样银色光泽。

③ 半光毛　在羊毛纤维中有一些半粗毛纤维和一般山羊毛纤维，虽然光泽比较明亮，但是不像全光毛纤维的光泽那样强，因此称为半光毛。

④ 暗光毛　是指粗绵羊毛纤维的特有光泽。也有些是细毛和半细毛因为发霉、虫蛀、洗毛等原因，造成纤维鳞片受到损伤，使光泽受到影响而形成的。

羊毛纤维经过加工洗净之后呈现出本来的颜色，称为羊毛纤维的色泽。带有粪土、泥沙、杂质等物的羊毛不容易反映出纤维固有的颜色。羊毛纤维的颜色是多种多样的，如白色、乳白色、乳黄色、尿黄色、褐黄色、黑色、棕色、灰色等。在每一只羊的身上，有单一颜色，也有几种颜色的各种纤维杂生在一起的。在毛纺原料中，全白色、不含杂色的羊毛纤维为上品。羊毛纤维的颜色对毛纺织品的关系很密切。纯白色的羊毛纤维可以按需要染成各种鲜艳明快的颜色，而

其他杂色毛染色较困难，有一些只能染深色、暗色，因而降低了羊毛纤维的使用价值。

5）羊毛纤维的静电性能　在羊毛纺织工程中，消除静电干扰是重要的问题。因为在纺纱加工或者与人造纤维混纺时，羊毛纤维因纤维之间和纤维与机械之间的摩擦而产生静电干扰现象，以致影响加工的正常进行。

干净没有杂质而且干燥的羊毛纤维是电的不良导体，是电的绝缘材料，因此由于纤维之间或纤维与机械之间的摩擦会造成电荷在物体表面上的聚集而产生静电。带有同类电荷的纤维相互排斥，带有不同类电荷的纤维相互吸引，结果使得毛条发毛，毛纱的毛羽增多，卷装成形不良，纤维黏缠机件，纱线断头增加，以及在毛织品布面上形成分散形条影残疵等问题。

要消除在纺织加工中出现的静电干扰，可以使用表面活性剂，用它在纤维的表面形成一层薄膜，一方面可以降低纤维的摩擦系数，使之在加工过程中减少静电；另外还可以增加纤维表面的吸湿性和降低纤维表面的比电阻，使已经产生的静电容易逸散。需要注意的是只有在车间相对湿度足够大时，使用表面活性剂才能发挥作用。在羊毛纤维的加工中，需要将相对湿度提高到65%以上才有效。还可以在羊毛纤维中掺入一定比例的导电纤维，从而防止静电产生。

（2）羊毛纤维的缩绒性能

1）羊毛纤维缩绒原理　羊毛纤维的集合体，包括散毛块、毛条、毛纱、呢坯、绒线、毛针织品等，在湿、热、助剂和压力作用下，集合体中的纤维发生卷曲、滑动、摩擦、伸长、回弹等运动，纤维相互穿插纠缠，集合体逐渐收缩紧密，长度缩短，厚度增加，表面露出一层绒毛，使织物外观优美，手感丰富、柔软和保暖性增强，羊毛纤维的这一性能称为纤维的缩绒性。在天然纤维中只有较细的动物毛纤维具有这种特性。越细的毛纤维，其缩绒性能越强。

利用羊毛纤维的缩绒性能，把松散的短毛纤维结合成具有一定形状、一定机械强度和一定密度的毛毡片，称为毡合。使用毡合工艺可以制作毡帽、毡靴、礼帽和地毯等纺织制品。

使得羊毛纤维具有缩绒和毡合特性主要由以下因素引起。

① 纤维的表面有鳞片层的存在，引起羊毛纤维根向和梢向阻抗系数的显著差异。

② 纤维具有巨大的抗伸变形和很大的横向变形系数，使得纤维即使在很小的来自各方的外力作用下，也会产生明显的纵向变形。

③ 具有很大的拉伸后的弹性恢复能力，特别是急弹性恢复能力。

④ 纤维具有天然卷曲和双侧结构，即正皮质和偏皮质，它创造了纤维在空间爬动轨迹的复杂性。

2）羊毛缩绒过程　缩绒工程在毛纺工程中占有重要的工艺地位，就是利用羊毛纤维所具有的上述因素，在缩绒助剂（湿、热）和机械压力外界条件下，促使缩绒性能迅速出现和持续进行。缩绒工程的进程可以分为下述几步，这些步骤不一定按照顺序进行或者一次完成，而是反复穿插进行。

第一步：毛织物长散毛或毛纱、呢坯等，加入一定的助剂，并加上机械压力，在呢坯不断运动时，时而加压，时而去压，使羊毛纤维拉伸和回缩作用反复进行。

第二步：当毛织物或散毛受外力反复作用以后，纤维发生变形，纤维之间产生相互移动，由于羊毛纤维表面鳞片的运动具有根、梢不同的摩擦效应，使纤维始终保持根端向前的运动方向，每根纤维带着和它缠结在一起的纤维，按一定方向缓缓蠕动，因而使纤维相互穿插纠缠。

第三步：由于羊毛纤维具有高度的拉伸和回缩特性，当外力继续作用时，纤维时而受力拉伸，时而回缩，形成纤维的反复蠕动、穿行，导致纤维的卷缩缠结，从而使毛织物外形尺寸收缩和厚度增加。

第四步：羊毛纤维的双侧结构，使纤维呈现天然稳定的卷曲形状，卷曲导致纤维根端的前进并非直线方向，而是方向不定，致使蠕动中的纤维交叉纠缠，形成致密而又不易散开的集合体。

羊毛或羊绒织物的缩绒过程，在穿用受潮和洗涤时，还会继续发生。因为穿着时的汗渍、水湿和洗涤时的皂液、温度和揉搓都有利于纤维缩绒，不过变形和尺寸收缩较小。由于羊毛纤维缩绒的基础是鳞片，若要纺织织物继续缩绒，就要设法减小鳞片的摩擦效应。一种方法是用各种氧化剂如过锰酸钾、漂白粉等含氯的氧化剂局部破坏纤维鳞片。另一种方法是用树脂整理方法，涂平纤维鳞片的摩擦面，还可以把纤维相互粘住，限制纤维的位移蠕动，从而使之失去缩绒性能。

（3）羊毛纤维的吸湿性

羊毛纤维的吸湿性能也是用回潮率表示。羊毛的吸湿性是常见纤维中最强的。在一般的大气条件下，回潮率为15%～17%，饱和回潮率是33%～36%，但是羊毛纤维在此回潮率下手感并无潮湿的感觉。

羊毛纤维的大分子的极性基团，可以直接吸收空气中的水分子，成为结合力很强的水合物。羊毛纤维大分子结构中的极性基团主要有四种，即羟基—OH、氨基—NH_2、酰胺基—CONH和羧基—COOH。这些极性基团对水分子都有很强的亲和力，使水分子在纤维内部保存下来。纤维中的亲水基团越多，基团的极性越强，纤维的吸水能力越强，回潮率的数值越高。因为羊毛纤维的亲水基团较多，所以回潮率较高。

羊毛纤维的吸湿性能表现为吸湿和放湿两种形式。空气中的水分子进入羊毛纤维内部，并在一定的时间内，保持在纤维内部，这种现象称为纤维的吸湿。如果羊毛纤维内部保持的水分子数量多于环境空气中的水分子数量，纤维中的水分子要从纤维内部放出一部分，以保持空气水分子和纤维内部水分子在数量上的平衡，这种现象称为放湿。吸湿和放湿平衡是动态平衡，即纤维内部水分子在不断地运动以保持平衡。另外在含湿平衡情况下，空气中的水分子和纤维中的水分子不是凝滞不动的，而是不断进行水分子的内外交换。

羊毛纤维的吸湿形式可以分为吸收水分和吸附水分。羊毛纤维由于有较多和较强的极性基团，对水分子有较强的亲和力，所以纤维的吸湿性能就强。纤维分子的极性基团除了直接吸收空气中的水分子之外，还因为水分子本身也是极性的，所以被极性基团吸收的水分子也可以吸收另外的水分子，即间接吸收水分。直接吸收水分和间接吸收水分构成了纤维吸湿数量的主要组成部分。在羊毛纤维的全部吸湿数量中，吸收水分数量的比例约为56%。羊毛纤维的另一种吸湿形式是吸附水分，是水分子能被纤维表面吸收，包括在空气中的表面和纤维内部孔隙的表面。纤维表面能吸附水分，主要依靠纤维的表面张力。表面面积大的纤维，吸附水的数量较多。有髓质层的粗羊毛纤维，吸湿数量不如细羊毛纤维大，主要是因为在同一体积中，细纤维的根数比粗纤维的根数多，这样细纤维的表面积总和就会比粗纤维的多。而且细纤维皮质层细胞间的孔隙较多，所以细羊毛纤维的回潮率大于粗羊毛纤维。

羊毛纤维及其纺织品的吸湿性能，随环境的温度和相对湿度的变化而不同，因此各种羊毛纤维及其制品，必须在同一温、湿度条件下，才能比较它们的吸湿性能，即回潮率的差异。一般采用国际上规定的标准状态下，是指温度（20±2）℃，相对湿度（65±3）%。在中国各地，由于地理位置不

同，地势高低不同，地区之间的干燥或湿润不同，以及一年四季气候变化不同等条件，都会影响羊毛纤维和其他纺织材料的回潮率。因此在实际生产业务中，中国根据国内具体情况，合理规定了一种全国通用的统一标准回潮率，称为公定回潮率。中国主要加工毛纺纤维的公定回潮率见表3.3-4。

表3.3-4 中国主要加工毛纺纤维公定回潮率

纤维种类	公定回潮率
洗净毛	15
干毛条	18.25
油毛条	19
精梳落毛	16
山羊绒	15

在羊毛重量的交接中，按照公定回潮率计算的重量，称为“标准重量”，也称“公量”。公量在进出口检验中非常重要，国内商业交接和毛纺厂各工序间的制品交接，也需要用公量核算。计算方法如下。

$$标准重量 = 称见实际重量 \times \frac{100 + 公定回潮率}{100 + 实际回潮率} \quad (3.3\text{-}2)$$

羊毛含水率对纤维制品的影响表现在以下几点。

1）长度和横断面的影响　羊毛纤维吸湿以后，长度和横断面都要增加，发生膨胀。由于纤维的各向异性，因此长度方向的膨胀没有横断面明显。纤维吸湿膨胀，使毛织物变厚变硬，但是只要没有发生毡化现象，毛织物干燥后，又可恢复原来的长度和厚度。应注意的是如果毛织物用热皂液搓洗后发生的长度缩小和厚度增加，会因为毡化而永久化。利用羊毛纤维吸湿后长度和细度膨胀的特点，可以织造经纬密度大的织物，这类织物遇水膨胀后，纤维变粗，经纬组织更加紧密，可以达到防止渗水漏雨的目的。

2）对重量的影响　羊毛纤维及其制品都含有一定的水分，因此在对羊毛纤维及其制品验收交接时的重量结算时，应特别注意回潮率的准确性。

3）对强伸度的影响　随着回潮率的增加，羊毛纤维的强度逐步下降，下降的幅度为羊毛纤维干强度的76%～94%。羊毛纤维的伸长，随回潮率的增加而增加，增加的幅度为干燥状态伸长度的110%～140%，所以毛纺织生产车间必须严格按照工艺设计的回潮率控制空调。回潮率恰当时，纤维变得柔软，容易变形，有利于纺纱、加捻和合股、卷装。回潮率小时，纤维和纱线的刚性增大变脆，纤维容易断裂或纱线发毛，回潮率过大时，纤维容易粘缠机件，使加工困难。

4）羊毛或毛织物安全贮存的影响　羊毛受潮、水浸和雨淋，会使羊毛纤维吸湿并放出热量，如果不及时倒垛、通风、晾干，羊毛大量发热，可能会引起羊毛或织物发霉变质甚至于自燃。

5）对羊毛纤维导电性能的影响　羊毛纤维的导电性能随回潮率的增加而提高。在毛纺织生产车间纤维的正常回潮率，即13%～16%的条件下，每增加回潮率2%时，羊毛纤维的导电性能可增加8～10倍。因此，生产车间应正确控制空调的温、湿度，使羊毛的回潮率符合工艺设计，这样可以消除加工过程中的静电干扰。

(4) 羊毛纤维的保暖性能

羊毛纤维的热导率最小、对热的绝缘性能好，因此羊毛织品是很好的保暖材料。羊毛纤维的保暖性能主要取决于纤维层中所夹持的空气数量和状态。在空气不流动的前提下，纤维层中夹持空气越多，它的绝热性能越好。一旦空气有所流动，纤维层的保暖性能就会下降。羊毛纤维的抗弯刚度和急弹性变形能力比棉纤维高，因此毛织物受压力后，可以随时恢复原来的蓬松状态，这样就可以长久保持其保暖性能。而棉纤维制成的棉絮，在受压时间较长时，就会被压实，纤维之间的空隙减少，保暖性能逐渐下降。

羊毛纤维吸湿时，如果吸收了过多的水分，会使纤维结构中的分子键联系减弱，同时加强了纤维分子和水分子之间的氢键结合。在这个过程中一方面纤维强度下降，另一方面还要放出一定的热量。毛纤维在吸湿时放出的热量称为吸湿热。吸湿热过高会使羊毛在存放时发生霉变或自燃，但是羊毛纤维的吸湿热能够使水分蒸发，所以穿着毛织物受雨淋时不会感到潮湿冰冷。

(5) 羊毛纤维的抗皱性能

羊毛纤维受到外力作用时，会发生弯曲变形，去除外力后，又可以恢复原来的形状，这种性能称为羊毛纤维的弯曲和抗弯曲性能，也称为抗皱性能。这种性能与羊毛本身所固有的卷曲性能不同。羊毛纤维在纺织加工过程中以及毛织物的穿用过程中，都要经受各种变形或弯曲作用，由于羊毛纤维有较强的抗皱性能，因而可以使毛织物迅速恢复原状，这是毛织物具有良好的柔软性和抗褶皱性能的集中表现。

服装用毛织物，特别是内衣类的织物，要求织物穿着舒适，柔软不刺人。羊毛纤维的初始模量和抗弯刚度比一般纤维都要小，这样羊毛纤维就会易于变形。纯毛织物的弯曲性能良好，手感比较柔软，其褶皱恢复能力也比较好。

羊毛纤维的弯曲变形有急弹性、缓弹性和塑性三种形式。羊毛变形后的张弛过程使羊毛纤维能够恢复原状消除皱褶。羊毛纤维的急弹性变形适应能力强，因此羊毛织物具有良好的抗褶皱性能。羊毛纤维及其织物的张弛过程快慢，与纤维或织物的回潮率密切相关。当回潮率大时，纤维的张弛过程快，反之则慢。因此在毛纺织加工过程中，生产车间要有足够的相对湿度，呢坯整理过程中也要充分给湿，从而可以使毛纱线和毛织物的结构迅速稳定。毛织物的悬垂性能优良，因为羊毛纤维的柔软性和迅速恢复弯曲的急弹性变形。所以毛织物具有穿着随身、柔软舒适，易变形且易恢复，织物表面平滑及曲率均匀的特点。

影响羊毛纤维抗皱性能的因素有抗弯弹性模量、抗弯刚度、回潮率、纤维直径等。

(6) 羊毛纤维的燃烧特性

将羊毛纤维接近燃烧的火焰，羊毛就会开始收缩。把羊毛完全放入火焰中，羊毛纤维开始燃烧。把羊毛移开，远离火焰，羊毛不太容易继续燃烧。观察羊毛燃烧之后的残渣形态，是松脆的黑色灰烬。羊毛纤维在燃烧时，还会散发出燃烧毛发的特有的蛋白质纤维燃烧的气味。

(7) 羊毛纤维的化学性能

羊毛纤维的化学成分见表3.3-5。

表3.3-5 羊毛纤维的化学成分

化学成分	含量
碳（C）	49%～52%
氧（O）	17.8%～23.7%
氮气（N）	14.4%～21.3%
氢（H）	6%～8.8%
硫（S）	2.2%～5.4%
其他微量元素	0.16%

羊毛纤维的化学结构为角朊，是角质化的蛋白质，既有酸性基又有碱性基。因此羊毛纤维对酸性和碱性的化学物质都不稳定，不过稀酸对纤维的损害性比较小。

1）水和蒸汽对羊毛纤维的影响　常温或低温下的水无法溶解羊毛纤维，但是在高温下，长时间处理，可以使纤维强度降低致使纤维毡化或裂解。因此在羊毛纤维染色煮沸的过程中，一定要严格控制工艺参数，掌握好处理温度和时间，以防止纤维受到损害。一般地，洗毛溶液温度超过60℃时，纤维就会逐步毡化，以至于降低洗净毛的质量。在120℃并有压力的水中，纤维会发生裂解。毛纺织工程中的湿整理工序的蒸呢工艺，是利用热蒸汽来处理呢坯，也要特别注意蒸汽温度和蒸呢时间的控制。

2）酸对羊毛纤维的影响　羊毛纤维较耐酸不耐碱。较稀的酸和浓酸短时间地作用于羊毛，对其损伤不大，所以经常使用酸去除原毛或呢坯中的草屑等植物性杂质。即使在沸点左右的高温，将稀酸作用于羊毛纤维，煮几个小时对羊毛纤维也没有太大的损害。

硝酸在一定的浓度下，可以使羊毛纤维变成不同程度的黄色，过去作为一种染色方法使用。硝酸也可以作为退色剂，如果纤维染色后不符合要求，用稀硝酸煮3～5 min，可以退去颜色。亚硫酸或二氧化硫可以去掉羊毛纤维的天然黄色。稀盐酸对羊毛纤维基本没有大的影响。有机酸如醋酸、蚁酸是羊毛染色中重要的促染剂，以醋酸居多。

3）碱对羊毛纤维的影响　由于碱液对羊毛纤维中的角朊有较强的破坏作用，所以羊毛纤维比较不耐碱。3%的氢氧化钠溶液煮沸之后，可以把羊毛纤维完全溶解。在羊毛纺织加工中，纤维偶尔接触偏碱性洗涤剂或助剂，在毛织品穿着后洗涤时，也会接触微碱性的溶剂，因此应注意避免毛织物被损伤。

4）氧化剂对羊毛纤维的影响　羊毛纤维对氧化剂很敏感。用于漂白羊毛纤维的氧化剂，如过氧化氢、漂白粉等，对纤维鳞片都有不同程度的损伤。不过可以利用氧化剂破坏去除羊毛纤维上的鳞片，以达到防止毛织品毡化的目的。

5）还原剂对羊毛纤维的影响　在碱性条件下，还原剂对羊毛纤维的作用最为明显。如果使用碳酸钠溶液处理羊毛纤维，由于碳酸钠水解而产生碱，会使纤维发生强烈的膨胀，纤维的横截面积增大，长度缩短。

2.2 羊毛的分类

2.2.1 按羊毛毛丛形态分类

羊毛丛外部的形态，在一定程度上可以反映羊毛纤维品质的好坏。一只绵羊全身的羊毛从外观上来分，可以分为毛辫子形和平顶形毛丛两种。

毛辫子毛丛是异质粗毛绵羊外部毛丛的常见形态。由于粗毛绵羊所生长的羊毛是异质毛，即在毛丛中混生着细毛和粗毛，而且它们的长短各不相同。其中细绒毛短，生长在毛丛基部，粗毛长，突出于毛丛的尖端相互缠结形成辫子，因此称为毛辫子型毛丛。

平顶形毛丛是细毛绵羊外部毛丛的典型形态。同一毛丛生长的细毛，粗细长短基本相同，卷曲都非常均匀，没有较长的羊毛突出于毛丛的外部，因此毛丛底部和毛丛顶部的体积也是基本相同的，从而毛丛呈现平顶形。

2.2.2 按被毛形态分类

被毛是指生长在绵羊身上未被剪下来的羊毛，而剪下来的全身完整羊毛称为被毛。一般绵羊被毛的形态有开放式和封闭式两种典型的形态。

绵羊外部毛丛是毛辫子形态，其被毛就会是开放式形态。由于各个毛丛底部虽然相互连结在一起，但是毛丛上部的毛辫子相互分离，这样就破坏了被毛的封闭性。因此粗毛绵羊及异质型绵羊的被毛都是开放式的。但是开放式被毛羊毛密度小、纺织实用价值不高。

一般细毛绵羊被毛的正常生长形态都是封闭式的。从整个被毛外观来看，封闭式被毛是一整片紧密、没有裂纹裂缝、不分散呈封闭状的羊毛集合体。细羊毛的长度差异小，羊毛生长的密度又大，大量平顶形毛丛卷曲一致而紧密结合在一起，从被毛表面看不出毛丛和小毛束，因此全部被毛自然封闭成为一个整体。这样形态的被毛使得羊毛在生长的整个过程中，被毛内部的羊毛之间只有油汗而没有尘土杂质，非常清洁。细毛同其他种羊毛相比较，毛较短、弯曲小、弧度大，排列整齐明显，油汗较多。在显微镜下观察，纤维没有髓质层，由鳞片层和皮质层组成，鳞片排列呈环状。

除了开放式和封闭式形态的毛丛之外，在绵羊的改良过程中，羊毛从异质毛逐步转变到同质毛的时候，被毛形态也相应地从开放式逐步过渡到封闭式，这样就出现了一些中间形态的被毛形态。

2.2.3 按单根羊毛的生长情况分类

（1）覆盖毛

又称刺毛，是一种短羊毛，主要是指生长在绵羊的嘴部和四肢下部，对绵羊的身体有保护作用。覆盖毛生长在绵羊的皮肤里，斜伸出体外，没有卷曲而是有不显著的弧形，与皮肤呈一定角度，把皮肤盖住，以达到保护皮肤的目的。覆盖毛的长度一般只有10～25 mm，没有纺织价值，剪毛时不剪覆盖毛。

（2）有髓毛

其中又包括正常有髓毛、干毛和死毛。

1）正常有髓毛　指具有不规则卷曲或没有卷曲，比较长的绵羊毛，又称为地毯毛。它的细度比无髓毛粗，手感粗糙，髓质层生长比较完善。一般生长在异质毛绵羊身上，与无髓毛混生在一起，是异质毛中的发毛。有髓毛的纺织性能不如无髓毛，但是适合于织造地毯。中国的西宁毛是很好的地毯毛，分布于青藏高原，特别是青海省环湖地区草地型西藏羊。这种羊所产羊毛洁白光亮，纤维长，两型毛比例大，弹性和回弹性强，以“西宁毛”著称于国际市场。西宁毛的纤维长，可以织成厚实的地毯；颜色白适于染成各种需要的颜色，特别是鲜艳的浅色；光泽好织制成地毯后可以发出丝样的光泽；弹性好，踏在地毯上会感到刚柔适宜，走过之后，地毯毛可以迅速恢复正常，且经久耐用。新疆南疆地区的和田羊，羊毛洁白如玉，干毛、死毛少，两型毛含量高、强度大，当地用这种羊毛加工成地毯、壁毯，风格独特，是中国传统的出口商品。

2）干毛　是正常有髓毛的顶端伸出毛丛外部长期受风化而形成的。羊毛因失去油汗，尖端出现干枯的特征，故称为干毛，它没有正常有髓毛的柔润光泽。另外，干毛由于缺少油汗保护，直接遭受外界风沙、雨、雪和日光的侵袭，品质会变次，特别是强伸度大大减退，因此干毛只能作为低档原料。

3）死毛　其形成原因主要是遗传产生的，有时是因为绵羊营养不良、生病或环境恶劣，使正常有髓毛退化成为死毛。在羊毛的生长过程中，死毛会从羊皮上自行脱落或折断而混杂在异质毛丛中不易分离出来。其特点是颜色枯白、手感粗糙、脆弱易断、无柔润光泽，不易染色，因此没有纺织价值。不过，偶尔可以利用死毛的颜色特点，生产粗纺呢绒，使织物表面浮现细小的白点，而产生别有的风格。

（3）无髓毛

又称为绒毛、细毛。它是指没有髓质层，光泽柔和，非常细的绵羊毛。无髓毛一般都有卷曲，同质毛的无髓毛卷曲明显且规则，但是异质毛的无髓毛卷曲不明显也不规则。无髓毛的纺织工艺性能优良，是精纺毛织品的主要原料。应注意的是在粗毛绵羊身上生长的无髓毛，是绵羊过冬保护体温

的绒毛，虽然很细很柔软，但是长度不足。因此，只能和异质毛混在一起使用。

(4) 两型毛

这种毛的外部形态和纺织工艺性能，介于有髓毛和无髓毛之间，因此又称中间型毛。即使在一根羊毛上，一端是有髓毛，另一端接近无髓毛。有髓毛的一端是为了保护绵羊皮肤不受外界环境的损害，无髓毛的一端是为了在春天绒毛自然脱落之后保护绵羊体温。两型毛的长度比细毛长，有些和有髓毛一样长或超过有髓毛，以至于其尖端伸出毛丛顶端。两型毛的毛髓，在粗的部分是断续状，偶尔有连续状，在细的部分没有毛髓。在两型毛细的一端，有不规则的卷曲，因此其毛纺织工艺性能比较好。但是由于两型毛生长在异质毛丛中，不易从毛丛中分离出来，因此只能被用作粗纺或地毯等方面的用毛。

2.2.4　按羊毛类型分类

按照绵羊被毛中羊毛的类型多少可以分为同质毛和异质毛。

在绵羊被毛中，只生长一种类型的毛称为同质毛。被毛中的羊毛只有细羊毛一种，即只有无髓毛一种称为同质毛。有一些杂交种的绵羊毛虽然纤维比细羊毛粗，但是被毛中只有一种类型的羊毛，也称为同质毛。同质毛是适于毛纺织生产的优质原料。

绵羊被毛中含有细毛、两型毛、有髓毛和死毛，其中任意两种以上的称为异质毛。中国的蒙古绵羊、西藏绵羊和哈萨克绵羊，其被毛都是异质毛。异质毛是粗细长短混生在一起的绵羊毛，不适于一般毛纺加工。

2.2.5　中国绵羊主要产区介绍

人们日常用量最大的毛衫、呢绒、毛毡等主要是绵羊身上密生着的绵羊毛。在编织工业中，由于绵羊毛用量最大，所以“羊毛”便成了绵羊毛的简称。

世界上绵羊毛产量较多的国家是澳大利亚、独联体、新西兰、阿根廷和中国。中国的绵羊产地主要集中在内蒙古、新疆、西藏、青海等牧区以及陕、甘、宁、四川和东北等半农牧区，分为改良细毛羊和未改良土种羊等若干种。

中国毛纺织工业的主要原料是绵羊毛，而中国绵羊的主要产区如下。

1）中国北部纯牧区　包括内蒙古自治区、东北三省的西部、宁夏北部、甘肃北部。这一带是中国土种蒙古绵羊生长繁殖的主要地区。

2）新疆牧区　新疆地形复杂、气候多样，草场类型多达六七十种，其中以优质高产的山地草场为主。新疆是中国第一个细羊毛品种——新疆细羊毛的诞生地，也是中国美利奴羊新品种的育成地。新疆牧区是中国畜牧业最发达的地区，也是中国绵羊毛改良工作范围最大、成效最显著的地区。

3）青藏高原牧区　包括西藏自治区、青海、甘肃西南部、四川的阿坝和甘孜地区。这个牧区地势高亢，地形差异大，气候寒冷，昼夜温差悬殊。草场的类型主要为高原草原和高山草原。

2.2.6　中国绵羊品种

中国的绵羊品种主要分为土种和改良种的绵羊。土种绵羊是指中国几千年以来饲养培育出来的绵羊品种。主要包括以下几种。

1）哈萨克绵羊分布在新疆干旱荒漠地区和山地，是指臀粗毛羊。公羊有角，母羊大部分有角。

2）西藏绵羊分布在西南海拔 3 000 m 以上的青藏高原。公羊和母羊都有角，向左右平伸，尾巴较小呈圆锥形状，体形较小。

3）蒙古绵羊主要分布在中国北部内蒙古草原，还有甘肃、宁夏的部分地区，属于脂尾粗毛羊。公羊有螺旋形角，母羊没有角。

上述三种绵羊都可以全年放牧，对不良的自然条件和饲养条件适应性强。而且，这几种绵羊积蓄脂肪的能力很强，蒙古绵羊和哈萨克绵羊的脂肪多储藏在尾部或臀部，西藏绵羊的体型小，脂肪多储藏在胃部、肾脏周围和肠系等内脏系统。但是，产毛量较低，每年每只绵羊产羊毛 1 kg 左右，而且绝大多数是异类型粗羊毛。

4）美利奴羊　美利奴羊毛是绵羊毛中一直大受欢迎的“澳毛”，属于美利奴种绵羊。由于产于澳大利亚，因而得名。其毛纤维细而长，是世界上著名的毛用细毛羊品种。在中国新疆地区大量分布，且品质优良，属于不可多得的改良品种。其他如新西兰、南美、欧洲各国、南阿尔卑斯山脉等都有饲养，并在世界上享有盛誉。被毛密度大，细度均匀，羊毛长，光泽好。细毛着生于头部至眼线、前肢至腕关节、后肢至关节。

在中国土种绵羊中有不少具有各种用途、各种特点的良种绵羊，基本上属于蒙古绵羊系统。主要有以下几种。

1）滩羊　主要分布在宁夏的干旱荒漠草原地区，那里气候温和，降水量小，植被以荒漠草原、沙生、盐生灌木和半灌木为主，可以终年放牧。在这种特定的生态条件下，经过长期选育，逐步形成了以提供裘皮为特点的滩羊品种。其中，一个月大的羔羊的裘皮具有均匀美观的水波形被毛，是轻裘皮中著名的产品。

2）同羊　主要产地在陕西渭北高原地区，土地肥沃，农业发达。同羊是经过长期选育而形成的著名毛用绵羊，全身毛纤维细度比较均匀。

2.2.7　其他动物毛纤维

1）山羊毛－绒毛、粗毛　山羊毛是在脱毛季节从绒山羊身上抓下来的毛的统称。山羊毛中纺织利用价值较高的是马海毛即安哥拉山羊毛，表面光滑，极少卷曲，长而且粗，具有很强的蚕丝般的柔和光泽、优良的回弹性、耐磨性和高强度，是一种优质毛纤维。马海毛是织制提花毛毯、长毛绒、顺毛大衣呢、人造毛皮等高级织物的理想原料。粗棒针手织的马海毛衫，披挂着柔软的如丝如雾般的纤维，构成高贵、活泼而又粗犷的服装风格，深受人们喜爱。马海毛原产于土耳其的安哥拉省、北美和南亚等地，中国西北的中卫山羊毛也属于马海毛类。

山羊毛经分梳去掉其中的粗毛和死毛后的绒毛是山羊绒。山羊绒是珍贵的动物纤维，其特点是纤维细度细，质轻柔软，光泽好，手感滑糯，利用羊绒能够生产高贵华丽的毛织品。平均每只山羊可抓绒 150～250 g 左右。开士米山羊所产的绒毛质量最好。这种山羊原产于中国西藏一带，后来逐渐向四周传播繁殖。现在生产山羊绒的国家主要有中国、伊朗、蒙古和阿富汗。中国产量居首位，占 40% 以上。主要产地在内蒙古、西藏、新疆、宁夏、甘肃、陕西、河北等地。根据颜色分可分为白羊绒、紫羊绒和青羊绒，其中以白羊绒最名贵，产量中紫绒最多。综合品质以内蒙古白山羊绒为最佳。

山羊绒的鳞片边缘光滑平坦，呈环状规则圆形的覆盖微突出，张角较小，且覆盖间距比细绵羊毛大，密度 60～70 个每毫米。羊绒具有高雅的光泽和柔软的手感，为羊毛纤维所不及。山羊绒在显微镜下，表面有清晰纵纹，横截面为圆形，纤维平均直径为 14.5～16.5 μm，线密度离散系数较小，约为 20% 左右。山羊绒平均长度多在 30～45 mm。羊绒的伸直度为 30%，故其制品强性，柔软膨松，保暖性好，强伸性、弹性等一般均优于绵羊毛，密度比羊毛低。

羊绒的沸水收缩率比羊毛高，因此在水洗羊绒、羊绒纹纱染色及后整理时，温度不宜过高，时间不宜过长，否则容

易引起毡缩，织物变形，纤维和产品张力降低。羊绒的吸湿性能高于羊毛，羊绒在水中较羊毛易于浸透，羊绒放在水中数秒钟，即浸成一团。

因此山羊绒具有轻、柔、细、滑、保暖等优良性能，但山羊绒堆酸、碱和热的反应比羊毛敏感。羊毛用的染料都能用于羊绒染色，但羊绒有低温上色的特性，上色率在70～80℃时最高。羊绒易积静电，生产困难，但随着温度的增大，静电减小。

山羊绒是极其珍贵的纺织原料，一般用作羊毛绒衫、围巾、手套等针织品和高档粗纺呢绒，也可用作精纺高级服装原料。

2）兔毛纤维　兔毛以轻、细、软、保暖性强、价格便宜的特点而备受人们喜爱。兔毛主要有普通家兔和安哥拉兔毛，且以后者质量为优。兔毛与羊毛的区别在于纤维细长，表面特别光滑，容易辨认。由于兔毛强度低，不易单独纺纱，因此多与羊毛或其他纤维混纺，制造成针织品和女士呢、大衣呢等服装面料。

用于纺织的兔毛主要是安哥拉品种长兔毛。在中国长江流域及北方某些省份有养育。兔毛身上产三种主要纤维为粗毛、颈毛和细毛。粗毛长于腹部及四肢，直径约40～120 mm。颈毛长于肩胛与颈下，直径19～40 mm。细毛为毛丛下部纤维，直径5～18 mm，含量最大。三种纤维的组织结构基本相同，都有鳞片层、皮质层和髓质层。构成细毛的髓质层由单列式矩形细胞组成，粗毛髓质层由三列以上的多列式矩形细胞组成。安哥拉兔毛每3个月剪毛一次。

3）骆驼毛　骆驼毛是从骆驼身上自然脱落或用梳子采集而获得的毛的统称。骆驼身上的外层毛粗而坚韧，称为骆驼毛；在外层粗毛之下有细短柔软的绒毛，称为骆驼绒，两者统称为骆驼毛。骆驼绒的平均直径为14～23 μm，平均长度为40～135 mm。骆驼毛的平均直径为50～209 μm，平均长度为50～300 mm。骆驼毛带有天然的杏黄、棕褐等颜色。骆驼毛鳞片很少，而且边缘光滑，所以没有像羊毛一样的缩绒性，不易毡并。因此，可作衣服衬絮，具有优良的保暖性。骆驼绒可织制高级服用织物和毛毯。

4）牦牛毛　牦牛是高山草原的特有牛种，主要产于中国青藏高原，是一种肉、乳、毛、役多用牲畜。从牦牛身上剪下来的牦牛毛被，颜色以黑褐色为多，由绒毛和粗毛组成。牦牛绒很细，平均直径为20 μm，平均长度约为30 mm。牦牛绒鳞片呈环状，边缘整齐，紧贴于毛干上，卷曲深度较大。其光泽柔和，弹性优良，手感柔软，常与羊毛混纺织制绒衫、大衣呢等。牦牛毛略有髓，平均直径约为70 μm，平均长度约为110 mm，外形平直，表面光滑，坚韧而有光泽，可织制衬垫织物、帐篷及毛毡等。

5）羊驼毛　羊驼属于骆驼科，主要产于秘鲁。羊驼毛为粗、细毛混在一起的毛。粗毛长达200 mm，平均直径为150 μm左右。细毛长50 mm左右，平均直径为20～25 μm左右。它有两个品种，一种是纤维卷曲，具有银色光泽；另一种是纤维平直，卷曲少，具有近似马海毛的光泽。不过，羊驼毛比马海毛更柔软而富有光泽，手感特别滑糯，毛的鳞片紧密贴在毛干上，多用于织制夏季服装和衣里料。

2.3 羊毛纤维的改性

2.3.1 羊毛纤维的防缩处理

羊毛纤维在洗涤等湿加工或机械摩擦作用下，会产生湿润胀、缩水和毡缩，从而影响羊毛的服用性能。因此需要对羊毛纤维、羊毛毛条或成品进行防缩处理。

羊毛毡缩的微观解释为，由于羊毛表面的鳞片状结构，使羊毛纤维之间发生摩擦时出现定向摩擦效应，即顺鳞片方向的摩擦因数小于逆鳞片方向的摩擦因数。这样当纤维之间相互摩擦时，纤维比较容易向顺鳞片方向移动，而向逆鳞片方向移动比较困难，出现方向性移动，造成毡缩现象。

为了提高羊毛防缩绒，同时保留羊毛纤维的优良弹性，可以通过改性的方法，对羊毛表面鳞片层的弹性、塑性、吸水性、膨胀性、带电性及摩擦性加以改善而实现。改性的方法是降低定向摩擦效应法，主要有羊毛鳞片变性法；使纤维间粘连，阻止纤维相互位移；在纤维表面敷以薄膜，形成被敷效应，降低制动能力。

目前，中国使用较广泛的羊毛防缩方法是两步法防缩工艺。首先用一种氧化剂使羊毛表面轻度氧化，再在羊毛表面涂覆一层高分子聚合物。常用的聚合物有带氧代酸活性基团的聚醋酸乙烯、带氮杂环丁烷活性基团的多氨基聚酰胺、含活性硅单体的二甲基硅油混聚物和带硫基异氢基或氨基甲酰基的聚氧化丙烯等。

经过两步法处理过的羊毛纤维摩擦系数减小，表面张力增大从而达到防缩目的。羊毛防缩用树脂高分子聚合物的主要性质是活性基团的含量、固化温度、固化后的不可逆性、在羊毛纤维表面的均匀性和牢度。树脂的活性基团能与处理后羊毛表面的基团反应结合。树脂的性质取代羊毛纤维的表面性质。树脂薄膜可以遮蔽羊毛鳞片，减少或消除羊毛纤维顺鳞片摩擦系数的差异。另外，树脂的大颗粒沉积在羊毛鳞片边缘处，使其定向效应减少，这样羊毛纤维相互运动时，就难以实现方向性移动，起到防缩作用。

化学处理后的羊毛纤维性质会有一些变化。首先是染色性质，由于染料上染是从鳞片间质进入羊毛的，氧化处理后的鳞片间质表面积增加，使染料更加容易进入羊毛纤维的内层。其次，防缩处理改变了羊毛纤维的摩擦特性，因此纺纱工艺需要相应做一些调整。另外，羊毛纤维的吸湿性变强，白度、光泽及手感变得稍差，可以用有机硅柔软剂进行柔软处理改善，使羊毛纤维的柔软滑糯性能倍增。羊毛织物的耐穿性、防污性有较好提高。

羊毛纤维经过剥鳞片等处理之后，具有丝一般的光泽和绒一样的柔糯，因此也被成为“丝光绒”。改性羊毛可以达到与山羊绒媲美的水平，产品的档次也有很大的提高。虽然是仿羊绒，但是由于其本质是天然羊毛，而且酷似甚至超越真羊绒，改性羊毛的成衣优势很大。“丝光绒”的蓬松度、吸湿性能好，透气能力及柔软的永久性、穿着的舒适性能等都很好，还可以解决山羊绒短缺的问题。

2.3.2 羊毛纤维的陶瓷处理

羊毛制品一般多用于春、秋、冬季，为了充分开发羊毛的服用性能，增加羊毛制品的舒适性、功能性，就需要对羊毛纤维进行改性处理，以扩大其使用范围。

羊毛陶瓷整理技术是采用一系列特殊的加工方法，把陶瓷微粒引入羊毛纤维，从而改变纤维的表面形态，赋予羊毛纺织品麻型风格和吸湿透气等功能。这是一项边缘科学技术，涉及学科较广，难度较大，但具有新颖性和实用性。

在陶瓷整理之前，要先将羊毛纤维表面氯化改性。由于，羊毛纤维的表面鳞片层由外层薄膜、外表皮层和内表皮层所组成，对其进行氯化或氧化处理，可以将疏水性的外层薄膜去除，将疏水性的外表皮层损伤、破坏，使其获得与内表皮层同样的亲水性，并增加了离子性。处理后的羊毛纤维除了可以获得传统的防毡缩性能外，在纤维表面产生的多种阴离子性基团，可以与阳离子性的陶瓷微粒形成离子性结合，并有利于与阳离子性的树脂反应生成共价键的稳定结构。另外，由于氯化后羊毛纤维表面张力增加，也有利于树脂在纤维表面的均匀扩散。

然后，将阳离子性陶瓷微粒制成水分散型胶体溶液，对经过氯化改性的羊毛处理，经过正负电性作用吸附在纤维表面。陶瓷微粒子的粒度要控制在一定范围内，过小则粗爽感

不明显，过大则织物手感粗硬。只靠离子键结合，陶瓷微粒不能牢固地结合在纤维表面。为获得处理效果持久性，还需要进行树脂整理。

采用阳离子性树脂进行处理，使其与改性的羊毛纤维产生共价键结合，从而将陶瓷微粒一起覆盖在羊毛纤维表面，形成树脂膜。这样，陶瓷微粒牢固地结合在纤维表面，反复洗涤之后性能也不会改变，由此获得了稳定的陶瓷整理效果。选择阳离子性树脂是为了使树脂和陶瓷微粒有很好的相容性。

经过陶瓷处理的羊毛织物风格明显改变，其硬挺度和丰厚度增加，表面光滑度降低，洗涤后效果持久，手感粗爽挺，有麻感，不像未处理的织物较滑、软。由于没有刺痒感，吸湿性显著提高，透气性能好，服用方面可以用于春夏季内衣或衬衫面料

2.3.3　羊毛的基因改性技术

基因工程技术应用在羊毛生产中，可以大幅度提高羊毛的产量以及饲料的利用效率。一般可以通过三种途径，以使基因工程技术应用在羊毛生产中。其一，将新基因导入绵羊的染色体中；其二，将新基因导入给瘤胃微生物；其三，改变饲料植物，使其能抗蛋白质的降解。

羊毛由相互紧密相连的细胞组成，每个细胞内含有一根直径 8 nm 的纤丝及其周围的细胞基质，细胞之间由二硫键交联。细胞中有四种含量相差不大、结构不同的蛋白质，其中两种组成纤丝，另外两种组成基质。已对编码四种蛋白质的基因做了序列分析，因此，可以检验增加其中一种蛋白质的密度是否会影响羊毛的性质和质量。假设增加角蛋白纤丝的浓度，可以增加正皮质细胞的比例，而正皮质细胞比副皮质细胞含有较多纤丝、较少基质，这可能会改变羊毛的染色特征。因为正皮质细胞能迅速被染料渗透，羊毛纤维弯曲度也可能受到影响。每个鳞片细胞有一个由高硫蛋白质组成的最外层，增加这些蛋白的数量，可以提高耐磨性及改变染料的渗透性或防止羊毛毡缩。转基因绵羊的羊毛产量大大提高，基因工程加快了生物物种的进化速度。

2.3.4　羊毛的形状记忆改性

虽然防缩整理技术克服了羊毛毡缩的问题，但是织物的尺寸稳定性和保形性还不具有“免烫”功能，给消费使用带来不便。这就要求提高织物的保形性能，以适应市场需求。“形状记忆”的材料是指无论经过何种变形，仍能在一定条件下回复到记忆的形态，而且不丧失记忆性。由于纤维具有黏弹性，所以达不到完全“形状记忆”。这里强调“形态稳定性”或“形态保持性”。

在羊毛的定形加工过程中有三种现象：暂时性定形、永久性定形和过缩现象，依赖于定形过程的温度、时间。影响变形效果的因素是定形过程中的分子间作用力的拆散、分子链段的扩散运动及分子间的再“交联”。可以使用化学试剂拆散分子间作用，促使形成新的交联，达到定形的目的，提高纤维的记忆能力。纤维集合体的形变恢复能力除与纤维自身的性能有关以外，还与纤维间的作用密切相关。毛织物的保形性还取决于羊毛的缩绒性和湿润胀性能。羊毛的湿润胀性能是指毛织物的尺寸随回潮率的变化而出现可逆变化的现象，与纤维的吸湿性、织物组织、密度、织物定形的程度等有关。衡量毛织物形状记忆性能的指标有：褶皱恢复性、尺寸稳定性、可缝性、褶裥稳定性和外观保持性。

为了使羊毛织物具有“形状记忆”性能而进行的定形整理方法有：还原剂定形法、蒸汽定形法和煮呢定形法，这几种方法是完成“形状记忆”整理的重要组成部分。还需要改善褶皱恢复能力，主要的途径有：引入新的侧基、引入有机高分子侧链、使用交联剂、热处理和施加高聚物法。另外，降低湿润胀现象的方法有：界面共聚、接枝共聚或直接接枝一定分子量的聚合物。在加工过程中，应尽量避免过于剧烈的定形条件；采用低温染色法，减少意外定形；对织物进行轻度缩绒，增加纱线间的约束力；施加树脂，增强纤维间的约束力。

经过定形加工整理的“形状记忆”产品在高湿环境中产生的形变及褶皱等不良现象，可以在自由状态下、一定时间内恢复原状，体现了易于料理的特性，方便使用。

2.3.5　羊毛纤维拉细改性

随着毛纺产品轻薄化的趋势和适应四季皆可穿的要求，消费者对细羊毛、超细羊毛的需求日益增长。羊毛可纺支数取决于细羊度，纺高支或超高支毛纱需要的细于 18 μm 的羊毛仅澳大利亚能供应，但产量极少。鉴于这种情况，推出了羊毛纤维拉细技术。拉细处理的羊毛长度伸长、细度变细约 20%，如细度 21 μm 的羊毛经拉细处理可细化至 17 μm 左右，19 μm 的羊毛可拉至 16 μm 左右。拉细羊毛具有丝光、柔软效果，其价值成倍提高，但是拉细羊毛的断裂伸长率下降，针对纤维性能的改变需配套研究新的加工工艺技术。

羊毛纤维经过拉伸，分子链伸直即它们在新的位置上重新建立分子链，并固定下来。拉细后的纤维比普通羊毛纤维有更好的光泽度，卷曲少且由于鳞片结构发生变化，单位长度内的鳞片数量比普通羊毛少，而且鳞片变薄、张角变小。

2.3.6　兔毛的改性

在毛类产品中，除羊毛以外，兔毛也是使用较为广泛的一种毛类纤维。但是，兔毛纤维因为滑、软，有强力低、抱合力差等缺点，突出的表现为掉毛严重，给兔毛纤维的加工和服用带来不良影响。可以用直流低温等离子体改变兔毛表面性能，使兔毛织物掉毛明显改善。

由于纱的支数低，捻系数小，纤维卷曲少，表面鳞片滑、稀，纤维间的抱合力差，易从织物中或在纺纱过程中，滑移出来而掉毛。另外，兔毛纤维露出织物的长度较长，在服用时会有多次的弯曲摩擦，强度较低的兔毛易折断而掉毛。

兔毛改性的方法有黏合法、化学变性法及低温等离子处理法。黏合法是在兔毛纤维中加入一些黏合剂，使兔毛与其他纤维更好地结合在一起，从而减少掉毛。这种方法只是暂时性的，经过染整和服用后的洗涤，其作用会逐渐消失。化学变性法是采用过氧化物处理，存在工艺复杂、不易控制等缺点，对纤维损伤严重。低温等离子处理法是用等离子体处理纤维，使纤维在表面 100.0 nm 以内的性能发生变化。加工条件一般为压力 100 Pa，额定放电电流为 6 A，处理时间 20～60 s。经过表面处理后，纤维 99.98% 的本体被保留下来，因此纤维的强度几乎不受损伤，且达到改性的目的。这种改性方法适应性强、节约能源，是一种特殊的表面改性技术，可以用于羊毛或兔毛的表面改性。

等离子体是指电离的气体，是由电子、离子、原子、分子、自由基等粒子组成的集合体。由于反应器内含有电离空气生成的各种原子、分子和其他自由基团，处理时，空气中的自由氧原子和所存在的氧分子与兔毛表面生成的游离基团发生激烈反应，打开侧链，去除硫原子，建立新的双键和交链。改性前的兔毛纤维表面鳞片包覆较紧密，张角不突出；改性后的兔毛纤维表面鳞片突出，张角变化大，并随着改性处理时间的不同，效果也不同。

用极低真空的低温等离子体进行处理，是兔毛表面改性的一种有效手段。处理之后可以有效增加兔毛纤维的表面摩擦因数，并使比电阻有所下降，从而减少静电。因此，改性兔毛在梳毛时，飞毛减少，条干均匀，产品掉毛现象有明显改善。

2.3.7　羊毛的其他改性技术

由于羊毛纤维纺织用价值很大，人们不停地研究新技术

来改善羊毛纤维的不足，发挥其原有的长处。因此，除了经典的几种羊毛改性技术之外，还出现了一些新型改性技术，对羊毛纤维的性能进行改进。例如，将具有疏水性酯基的单体，以接枝共聚的方式引入羊毛纤维的肽键骨架上，从而部分降低羊毛纤维的亲水性能，使其在水中不能发生很大程度的溶胀，克服羊毛纤维及织物在加工过程中产生的严重缩水和毡缩现象，达到尺寸稳定的目的。另外还有羊毛织物的芳香特殊整理，即先把香精包覆固定于一类以高吸水性琼脂、环氧树脂等材料制成的微胶囊内，然后通过黏合剂的作用，以印花或后整理等方式，使含香精的微胶囊附着于纺织品上。

羊毛的特殊整理加工包括阻燃整理、防蛀整理、拒水拒油整理、抗起球整理、抗静电整理、异型截面整理以及光稳定整理。

2.3.8 羊毛纤维改性之后的结构形态变化

羊毛纤维是由梭状的皮质细胞及鳞片状的角质细胞构成的，这些细胞通过一种称为细胞膜复合物的物质有序地排列起来。细胞膜复合物是由易被染色的内层，即为A层和分列在A层两侧的不易被染色的B层组成。细胞膜复合物对羊毛纤维的机械性质、化学稳定性、防缩及化学物质在纤维中的扩散有重要的影响。

羊毛纤维改性后的结构形态变化主要指化学改性后的结构变化。羊毛纤维经过化学改性后，细胞膜复合物的形态发生较大变化。角质层鳞片细胞之间的细胞膜复合物随着鳞片的脱落，基本上不存在了。角质鳞片层与皮质层相接的细胞膜复合物的A层的染色密度显著下降，出现间断，B层的界限变得模糊，细胞膜复合物的完整性遭到破坏。皮质层的细胞膜复合物变化小一些。由于这些变化，使细胞膜复合物的屏障保护作用，在羊毛纤维改性后减弱了。同时，细胞膜复合物的脂类，在化学改性过程中，受到了修饰，使得纤维的亲水性、渗透性增加。在染色过程中，染料易向纤维内部扩散，与极性基团结合的机会增多。

角质鳞片层经过化学改性后，纤维表面瓦块状相互重叠的表面鳞片细胞已基本上不存在，仅剩有一点残余破损的未脱落细胞，纤维表面变得光滑，具有丝一样的光泽。内角质层着色变浅，电子密度下降，且边缘不整齐。皮质层内包绕着微纤维的基质溶出了一部分，正皮质物变得清晰，微纤维的距离相应增大，但排列方式没有变化。

2.4 毛类纤维的应用

毛类纤维的应用包括很多方面，如春夏秋冬季节的服装面料、衬垫填充材料、地毯、壁毯、帽子、鞋垫、围巾、手套等。羊毛经过特殊加工制成的粉末也有很多用途。

2.4.1 羊毛纤维的面料应用

羊毛纤维采用不同的方式纺制成纱线，再经过各式各样的组织结构、纱支搭配织制出各类羊毛面料。羊毛织物主要包括精纺毛织物和粗纺毛织物两种。

(1) 精纺毛织物

1) 安哥拉毛织物　是用安哥拉毛纱织造的一类毛织物的统称。安哥拉羊的毛纤维光泽好，细度在25.2~42.3 μm之间，长度在15.2~20.2 cm之间，是一种比较长的毛纤维。此羊源于小亚细亚，得名于土耳其的安哥拉省。现在，这种羊毛主要产于土耳其、南非和美国，与马海毛属于同一类型。

采用安哥拉毛纺纱织造的毛织物，其品种有：经纱用14s/1棉纱、纬纱用16s/1的安哥拉毛纱，经密为144根/10 cm，纬密为152根/10 cm的平纹棉毛交织产品；75%~80%的安哥拉羊毛和20%~25%的棉纤维混纺纱，织造较厚的斜纹并起毛，供外套用的粗犷毛织物；经纱用18s/1棉纱，纬纱用26s/1的安哥拉羊毛或马海毛，均采用英式系统纺纱，织物的经密为200根/10 cm，纬密为220根/10 cm的平纹交织品种，安哥拉毛织物较坚挺，有身骨弹性，光泽好，面料抗皱性能强，是一种具有粗犷美的毛织物品种；细的安哥拉马海毛，特别是混有一定比例的安哥拉兔毛，用2/1斜纹织造的安哥拉毛织物。这种织物质地柔软、细腻，手感丰满、活络，具有丝绸般的光泽，是上等女衣呢料。

安哥拉毛织物的色泽，男装多为中深色，女装多为鲜艳的中浅色。

安哥拉毛织物的主要用途可做西装、两用衫、外套、各类女装、夹克、垫衬、家具装饰等。

2) 毛高级薄绒　最初毛高级薄绒为轻薄麻织物，现在发展成各种纤维都可织造，但必须是细支纱的轻薄产品。该织物为平纹组织，选用的纤维原料品质支数高，一般在70s以上，经纬纱为80s/2~120s/2股纱，成品的经纬密度约210~330根/10 cm，纬纱也有用40s/1~100s/1单纱织造的。全幅米重约124~155 g。色泽多为自然色或浅鲜艳色，少数为条染产品，也可织成条格花型。

毛高级薄绒织物要求滑细、柔软、活络，有身骨弹性，抗皱性能好，手感舒适。毛高级薄绒产品相当于中国生产的120s精毛和时纺，但为纯毛产品。

毛高级薄绒的主要用途是做贴身女装、连衣裙料、幼儿服、轻薄艺装等。

3) 精纺女式呢　又称为女衣呢，有平纹、斜纹、小提花、绉组织等各种组织。是一个各种色泽花型和重量较多的精纺品种，一般色泽鲜艳，大多为匹染，有复杂提花、松结构、长浮点组织，构成各种花型或凹凸纹样。织纹清晰，色彩艳丽，如粉红、橘红、大红、紫红、铁锈红、嫩黄、金黄、艳蓝、苹果绿等，手感柔软，有弹性。纱支条干均匀，边道平直。一般经纬纱支约为40s/2~60s/2，纬纱也有用单纱的，大多纺成30s/1~40s/1单纱。股纱捻度为550~950捻/m，单纱捻度为500~800捻/m。成品的经密×纬密，平纹约为（120~250根/cm）×（110~230根/10 cm），斜纹约为（220~340根/10 cm）×（180~300根/10 cm），绉组织约为（250~410根/10 cm）×（220~300根/10 cm）。随着织物组织、纱支、用途等不同，经纬密度变化较大。因此，女式呢重量变化也较大，一般全幅米重约300~400 g。

混纺女式呢，一般毛占60%~80%，化纤占20%~40%，混纺多为条染产品。

精纺女式呢的主要用途是做女装、时装、连衣裙、裙料、睡衣、浴衣、窗帘和家具罩等。

4) 啥味呢　是精纺呢绒中的一个重要品种，一般为斜纹织物，也有平纹和变化纹组织，单面或双面起绒。原料为毛，以及毛和涤纶、黏胶、腈纶、锦纶、棉、丝等混纺。经纬纱支数一般在32s/2~60s/2之间，也有用单纱做纬纱的，通常在30s/1~40s/1左右，经纱密度比纬纱密度大10%~50%左右。啥味呢全幅米重约390~480 g，呢面一般是绒面的，也有光面的。绒面啥味呢要经过缩绒工序，缩绒又有轻缩绒与重缩绒之分。轻缩，绒面相对轻些，纹路隐约可见；重缩，形成的绒面则看不见织物的纹路。

啥味呢要求呢料手感丰满柔软，有身骨弹性，绒面整齐，混色品种讲求混色匀净。啥味呢多为条染混色品种，中浅灰色、黑灰、蓝灰居多。呢面有特殊混色夹花效果，色泽鲜艳柔和，典雅大方。混纺啥味呢有时可利用混纺纱中各种纤维对染料的不同选择而进行匹套染，也能得到较好的混色效果。

啥味呢的品种，按其呢面分，有毛面啥味呢和光面啥味呢；按其所用原料分，有全毛啥味呢和混纺啥味呢。全毛啥味呢又可分为国毛与外毛。混纺啥味呢，主要用羊毛50%

~70%和涤纶30~50%混纺；羊毛70%和黏胶30%混纺；羊毛50%、锦纶20%和黏胶30%混纺等。

啥味呢的主要用途可供做男女西装、两用衫，以及裤料、裙料、学生装和女装等，最适宜春秋穿用，中国也有人把它称为春秋呢。

5）毛华达呢　又称为“轧别丁”，是精纺呢绒的重要品种之一。多为2/2右斜纹，也有2/1和3/1单面斜纹与急斜纹和变化缎纹。斜纹角度一般为63°左右，呈右斜纹。经密显著大于纬密，一般近1倍，多为3:2。全幅米重约在300~600 g之间，多在440 g左右。经纬纱支数在30s/2~80s/2之间，多数采用45s/2~60s/2股纱织造，纬纱也有采用单纱的，以求得织物轻薄些。

华达呢多为匹染，有时为了达到更高的色牢度要求，也可采用条染。华达呢的后整理主要经过：修补、复查、烧毛、煮呢、吸水、打油渍、洗呢、煮呢、染色、染后煮、吸水、烤呢、中间检查、择补、刷毛、剪呢、蒸呢等工序。

华达呢的特点是呢面光洁平整，纹路清晰挺直，纱条干好，手感滑糯，活络丰满，有身骨弹性，结实耐磨。一般来说，该品种穿久后，摩擦多的部位，如臀部、膝部等因其纤维毛绒较其他部位易磨掉，故易产生极光现象，影响美观。通常，华达呢的折磨也较差些。华达呢的品种很多，按其纹路分，有双面、单面和缎背华达呢。按其原料分，有全毛和混纺；全毛又可分为国毛和外毛。混纺也可分为毛涤、毛黏锦、丝毛、毛棉等。混纺比例中，毛所占比例多数在30%~80%之间。其他纤维在20%~70%之间。按其花色分，有平素、花纱和闪光华达呢。

华达呢的色泽多以灰、蓝咖、黑平素色为主，女装华达呢多为鲜艳色、浅色和白色，也有杂色。

华达呢的主要用途是做中山装、西装、学生装、运动装和中短夹大衣等。男女老少皆宜，适宜制作春秋冬三季外用服装。

6）凉爽呢　又称毛涤薄花呢，也有人俗称为“毛的确良”。它的原料一般选用66s~74s毛50%，2.5~3D涤纶50%（成品中占55%左右），纺制60s/2~80s/2精纺股纱。采用平纹、平纹小提花组织织造。该产品质地仿全毛薄花呢产品，但它比毛薄花呢更为轻薄细洁，具有坚牢耐穿，抗皱性能好，褶裥持久，缩水和落水变形小，易洗烫和洗可穿等优点。超薄型凉爽呢，用70~74s毛和1.5~25D涤纶，经纬纱支数为90s/2~120s/2精纺股纱或经纱用高支股纱，纬纱用30s/1~50s/1精纺单纱，采用平纹组织织造。其织物可薄如蝉翼，透凉滑爽，是优良的夏令衣料。成品全幅米重约180~270 g。

凉爽呢是条染产品，色泽以中浅灰、米色、驼色为主，也有杂色、深咖、蓝色等。花型以平素和条花为主，兼有大小格型。

凉爽呢的主要用途是做夏季男女各类套服、两用衫、中山装、裤料和裙料等或小提花。

7）派力司　是精纺毛织物中最轻薄的品种之一，是平纹织物。派力司是夏令衣着高档面料，一般是条染混色产品，原料一般选用66~74s高支毛纤维。经纱为50s/2~70s/2精纺股线。纬纱多是32s/1~50s/1精纺单纱，也有经纬都是股线的。捻度为600~860捻/m，属于强捻。成品的经密度约250~300根/10 cm，纬密度约200~260根/10 cm，全幅米重约190~252 g。

派力司的色泽以中灰、浅灰最多，另外还有混驼、浅米色等夏令冷色调色泽。派力司有别于其他的精纺薄型毛织物，例如凡立丁、薄花呢等，最重要的特点是派力司为条染混色产品，呢面具有散布性匀细而不规则的轻微雨状丝痕条纹，这是条染深浅混色，例如白毛与黑毛混色成灰色，形成的特殊效应。

派力司呢面要求光洁平整，不起毛，经直纬平，光泽自然柔和，颜色新鲜，无陈旧感，灰色忌带黄绿色光。手感滋润、滑爽，不糙不硬，柔软而有弹性，有身骨，纱支条干均匀。后整理除一般整理外，还需经烧毛、电压。毛涤派力司还要经过热定形等主要整理。

由于派力司是条染产品，染料易渗透到纤维内部，故派力司的色泽牢度好，有典雅的混色效果，是夏季的重要高档呢料。其品种有全毛派力司和混纺派力司。混纺派力司主要是毛涤、毛黏、毛腈等。混纺比例一般为毛50%~60%，化纤40%~50%。

派力司的主要用途是做夏季男女各种衣料和裙料。

8）毛哔叽　是精梳毛纺中的一个重要品种，一般是2/2双面斜纹织物。多用股纱织造，纬纱也有用单纱的，纱支一般在32s/2~60s/2之间，多数产品在45s/2左右。哔叽的经密度略大于纬密度，其比值约为1.1~1.25，故哔叽的呢面具有明显的斜向纹路，纹道较粗，斜纹的角度在45°~50°之间，相邻斜纹间距离较宽，纹路比华达呢扁平。哔叽的呢面有两种：光面和毛面。光面哔叽的呢面纹路较清晰，光洁平整；毛面哔叽，经过缩绒工序，呢面产生短绒毛，但由于毛绒较短，呢面的斜纹仍然明显可见。

毛面哔叽的后整理主要经过：生修、复查、洗呢、缩呢、一煮、染色、二煮、吸水、烤呢、中检、熟修、刷毛、剪呢、蒸呢等工序。

光面哔叽的捻度一般适当大些，经纬密度适当紧密些。

光面哔叽的后整理主要经过烧毛、煮呢、剪毛、蒸呢等工序，而不经过缩呢。

哔叽通常是匹染，对于要求高的品种，特别是与化纤混纺的品种多为条染。色泽以素色灰、蓝、咖啡、青为主，混色也占一定比例。毛哔叽要求色光柔和，手感丰厚，有身骨弹性，质地坚牢耐穿。

毛哔叽的品种很多，按呢面分，有光面和毛面。市场上绝大多数是光面哔叽。按所用原料分，有全毛哔叽和混纺哔叽，混纺哔叽主要有毛涤、毛黏、毛黏锦，其混纺比例毛占50%~80%，化纤占50%~20%。例如，毛黏哔叽中多数为毛占70%，黏胶占30%；而毛涤哔叽中，则多数各占一半。按织物的重量分，有薄哔叽，全幅米重约290 g以下；中厚哔叽291~472 g；厚哔叽在472 g以上。其中以375~472 g左右的中厚哔叽较多，市场上主要为这一类产品。

毛哔叽的主要用途可供做中山装、西装、裙料、学生服以及家具用料等。

9）凡立丁　又称为薄毛呢，是平纹组织，为精纺毛织物中质地轻薄的品种之一。所用原料为毛，以及毛和黏胶、锦纶、涤纶、腈纶等。该织物所用纱支，一般为40s/2~60s/2，大多数在50s/2左右。捻度较大，经纬纱捻度为5 008~50捻/m，一般在680捻/m左右，单纱捻度比股纱略小10%左右。在织造中，经纬纱通常使用相同支数，成品的经密度约为220~300根/10 cm，纬密度约为200~280根/10 cm，密度比较小。凡立丁全幅米重约186~372 g，大部分为匹染产品。色泽较多，但以浅灰、米色等适应夏季穿着特点的颜色为主。女装凡立丁常匹染成鲜艳、漂亮的颜色。

凡立丁染色一般是选用耐晒、耐洗、汗渍色牢度较好的染料，如金属络合染料、毛用活性染料等。

凡立丁要求色泽鲜艳匀净，光泽自然柔和，手感滑挺爽，活络，有身骨弹性，抗皱性能好，纱线条干好，呢面经直纬平，无鸡皮皱，无雨丝痕，透气性好，是良好的夏季呢料。

凡立丁品种，按其呢面花色分，有素色凡立丁、条子凡立丁、格子凡立丁、隐条隐格凡立丁、纱罗凡立丁、印花凡

立丁等；按所用原料分，有全毛凡立丁和混纺凡立丁。混纺凡立丁主要有毛黏凡立丁、毛涤凡立丁、毛黏涤凡立丁和毛黏锦凡立丁。在混纺产品中，毛占30%～70%，各种类型的化学纤维分别占30%～70%不等。例如，毛黏凡立丁中，毛占70%，黏胶占30%；毛黏涤凡立丁中，毛占30%，黏胶占30%，涤纶占40%等不同比例。

凡立丁的后整理主要经过：生修、复查、烧毛、初洗、单槽煮呢、洗呢、双槽煮呢、染色、染后煮、脱水、烤呢、中检、熟修、刷毛、蒸呢、电压等工序。

凡立丁的主要用途可供做夏季各类男女服装、中山装、裙料和两用衫等。

10）毛贡呢　又称礼服呢，是精纺呢绒中经纬密度较大的一个品种。所用原料为毛以及毛和黏胶、涤纶等混纺。通常，成品的经密度约300～700根/10 cm，纬密度约200～400根/10 cm。贡呢采用缎纹组织、缎纹变化组织或急斜纹组织。例如3/2、5 5/1 2经面急斜纹。一般用50s/2～60s/2股纱做经纬，也有用36s/1～40s/1单纱的。高级贡呢多用70s/2～80s/2经纬股纱织造。呢面纹路凹凸分明，但纹路间隔小。由于呢面经浮线较长，密度又大，对光线反射比较好，呢面光泽明亮。

毛贡呢的规格有：经纬都是54s/2精梳毛纱，成品的经纬密度约为352根/10 cm；也有经45s/2，纬40s/1，成品的经密度为304根/10 cm，纬密度为200根/10 cm；还有经用54s/2精梳毛纱，纬用6s/1粗梳毛纱，成品的经密度为336根/10 cm，纬密度为160根/10 cm。经纬都是60s/2股纱的毛直贡呢，成品的经密度为610根/10 cm，纬密度为281根/10 cm，成品全幅米重495 g左右；经纬都是70s/2股纱的毛直贡呢，成品经密度为633根/10 cm，纬密度为325根/10 cm，全幅米重约500 g。一般来说，毛贡呢所用纱的捻系数，单纱约为85～90，股纱约为130～155左右。

毛贡呢的品种，按照呢面的纹路倾斜角度，分为直贡呢（75°以上）；横贡呢（15°左右）；斜贡呢（45°～50°左右）。按所用纤维原料分，有全毛贡呢与混纺贡呢，混纺主要是羊毛和黏胶或涤纶混纺。

在贡呢品种中，以直贡呢数量最多。色泽以黑色为主，蓝色、灰色、驼色、混色也有一定比例。匹染、条染均可，高档品种一律采用条染。

毛贡呢织物要求纹路清晰，呢面平整，纱线条干均匀，有身骨弹性，手感活络，光泽自然，色泽纯正，边道整齐。

毛贡呢的主要用途是做西装、大衣、礼服、鞋面呢和中式马甲等。

（2）粗纺毛织物

1）仿羔皮呢　也被称为羔皮呢绒，是一种柔软带有卷曲的毛绒织物，似羔羊毛状覆盖于织物表面，具有海绵般柔软的、较厚的粗纺起毛织物，采用起毛组织织造。所用原料有毛、马海毛、棉、黏胶、锦纶、涤纶等。

根据仿羔皮呢起绒组织形成毛绒的方式，可分为经起毛组织（经天鹅绒）和纬起毛组织（纬天鹅绒）。

仿羔皮呢的一般规格：经纱用65s/2～76s/2，纬纱多用低支（粗支）2～4合股的马海毛，经密度约192根/10 cm，纬密度约312根/10 cm。仿羔皮呢要求保温性、耐磨性能好，外表美观，毛绒卷曲均匀，坚牢度好，光泽好，织物的弹性和抗皱性能好，质地紧密、活络。

仿羔皮呢的色泽多为黑色和橙色，是缝制秋冬季男女外套、大衣、帽子和家庭装饰品的上等毛织物。

2）羊绒大衣呢　属于粗纺顺毛大衣呢短顺毛品种。原料一般以羊绒100%或毛和羊绒40%～80%与64～66s细羊毛混纺。也有为了降低产品价格混用羊绒30%以下的品种。一般纺纱支数为8～12支，捻度420～580捻/m，成品的经密度×纬密度约（180～220根/10 cm）×（160～190根/10 cm）。成品全幅米重约500～700 g。

由于羊绒分白绒、青绒和紫绒，因此，白绒大多染成各种浅色的女装大衣呢，紫绒大多染成深色或用其自身紫色，青绒大多染成中色，如各类灰色等。

羊绒大衣呢的主要用途可做男女各类长短大衣、套装等。

3）法兰绒　是以细支羊毛纤维纺织成的染毛混色的粗纺呢绒产品中的一大类产品。经纬纱一般为8～16支粗纺单纱，捻度约400～600捻/m。纯毛法兰绒的原料用60～64 s毛或二级毛约60%以上，精梳短毛40%以下。混纺法兰绒所用的纤维原料60～64 s毛或二级以上的羊毛50%以下，精梳短毛20%以上，3～5D黏胶（或其他化纤）约20%～40%。

法兰绒组织多数为平纹，2/2或2/3斜纹。全幅米重约360～600 g，法兰绒也有棉经毛纬交织的产品。

法兰绒是染毛混色产品，由于部分毛染色，部分毛不染色，两者均匀混合纺成混色粗纺毛纱，例如黑毛与白毛混成灰色。用这种混色毛纱织成的法兰绒使呢面呈现混色夹花风格。另外，还有条、格花型的法兰绒。

法兰绒多数是重缩绒产品，呢面丰满细洁，有绒毛覆盖，不露底纹，手感柔软而有弹性，有身骨，质地比麦尔登呢薄些。

法兰绒的主要用途是做春秋男女各类服装、裤料、西装、套装、裙料和童装等。

4）麦尔登　是粗纺呢绒中的一个重要品种，所用纤维为毛，以及毛和黏胶、腈纶、维纶、棉等混纺。该织物常用的组织是2/2与2/1斜纹和2/2破斜纹，也有采用平纹组织的。经纬纱有全用粗纺单纱的，纱支为10～16支，也有用32s/2～52s/2，精梳纱作经纱，纬纱用8～12支粗纺纱。麦尔登全幅米重约490～720 g。一般均采用较好的支数毛织造，通常原料支数为60～64 s，或一级国毛80%以上；精梳短毛在20%以下。混纺的原料成分是60～64 s或一级国毛50%～70%，精梳短毛20%以下，黏胶或其他化纤或天然纤维占20%～30%左右。麦尔登一般经过重缩绒和剪呢、蒸呢，多数不经过起毛工序。由于麦尔登原料品质高，产品色泽鲜艳柔和，无杂死毛，呢面平整细洁，质地紧密，呢面丰满，不露底纹，耐磨性能好，不起球，手感挺实而富有弹性。

麦尔登的颜色，一般以藏青色、黑色为主，女装多为鲜艳色泽，如红、绿或中浅色等。麦尔登是销售量很大的粗纺呢绒高档衣料。

麦尔登的主要用途为做秋冬季各类男女服装、猎装、长短大衣等。

5）海军呢　是粗纺呢绒制服呢类的一种，也可称作细制服呢。海军呢的织物组织是2/2斜纹。经纬纱都是粗纺单纱，纱支通常为8～13支。织物平方米重为390～500 g。

一般的原料选择：全毛海军呢选择58支或二级以上的羊毛70%以上，精梳短毛30%以下，为了增加强力和耐磨性，可加入9%以下的锦纶纤维。混纺海军呢选择58支或二级以上的羊毛50%以上，精梳短毛20%以下，黏胶30%以下。

海军呢要求呢面平整，均匀耐磨，质地紧密，有身骨，基本不起球，不露底。海军呢也有经重缩绒、不起毛的品种。海军呢以匹染为主，色泽大多为上青色、黑色或蓝灰色等。

海军呢的主要用途为做海军服、铁路服、海关服、秋冬

各类外衣等。

6）立绒大衣呢　是大衣呢类的重要品种之一，所用原料为毛、黏胶、锦纶和腈纶等。纯毛产品的原料大多用48～64 s毛或一至四级毛80%以上，精梳短毛20%以下；混纺产品一般用48～64 s毛或一至四级毛50%以上，精梳短毛20%以下，黏胶或其他类化学纤维为30%以下。经纬纱支数一般为6～14支粗纺单纱，纬纱也有纺成股线的，捻度约350～580捻/m，采用2/2斜纹、1/3破斜纹或5/2纬面缎纹织造。成品全幅米重约630～1 100 g。

立绒大衣呢经反复起绒后，要求绒面丰满，绒毛密立平齐，手感柔软，有弹性，质地丰厚，保暖性强。

立绒大衣呢一般是匹染产品，也有混色染毛产品，如加5%～10%的马海毛，可形成黑白银枪立绒大衣呢。立绒大衣呢大多以黑灰色为主，也有平素蓝、灰、黑色的立绒大衣呢。

立绒大衣呢按原料可分为纯毛、混纺和纯化纤品种。近年来，纯腈纶立绒大衣呢也是人们较喜爱的品种，特别是做女装和童装。

立绒大衣呢的主要用途是做男女长短大衣、套装和童装等。

7）制服呢　是2/2斜纹组织，经纬纱多为6～9支粗纺毛纱，纯毛品种用三、四级毛70%以上，精梳短毛30%以下。混纺产品的原料是三、四级毛30%以上，精梳短毛40%，黏胶30%以下。为了提高耐磨度，可以加入一定比例（9%以下）的锦纶。

制服呢是中国广大群众喜爱的一个粗纺呢绒品种，最适于做军便装、便装制服和中山装，织物比较耐穿用，价格较便宜。制服呢要求呢面平整，质地紧密，不露地纹或半露地纹，不易起球，手感不糙硬。

目前，纯毛制服呢的主要规格为：三级改良毛92%，锦纶。经纬纱均为8 s粗纺毛纱，捻度为380捻/m，成品的经密度×纬密度为（156根/10 cm）×（147根/10 cm），采用2/2斜纹织造，全幅米重约720 g。制服呢的色泽：细制服呢以匹染藏青色为主；较粗些的以匹染黑色、藏青色，也有染成蓝色和军绿色的。由于制服呢所用原料品质较低，死毛和两型毛影响到一定的色光和手感，所以，制服呢的手感稍糙，色光较差，但质地较紧密。由于价格较低，所以仍是秋冬呢服的重要呢料，也是化工厂劳动保护用服装。

制服呢的主要用途可供做中山装、学生装、套装、劳动保护用服装等。

8）粗纺女式呢　所用原料为毛，毛和黏胶、腈纶、涤纶等混纺，采用平纹、斜纹，破斜纹和变化组织等织造。该产品多以匹染为主，色泽鲜艳，手感柔软，外观风格多样，适于做秋冬装外衣用。粗纺女式呢品种很多，按照原料分为全毛和混纺；按照呢面风格特征分为平素女式呢、立绒女式呢、顺毛女式呢和松结构女式呢。

① 平素女式呢　是经过缩呢、起毛的素色粗纺毛织物，要求呢面平整，细洁，色泽鲜艳，不露底纹或微露底纹，手感柔软，不松乱。纺纱支数一般为8，原料用58～64 s纯毛或二级毛和精梳短毛各50%；混纺一般为58～64 s毛或二级毛20%～70%，精梳短毛10%～50%，化纤如黏胶、腈纶和涤纶等，40%以下。纯毛高档产品也可混用10%～20%的羊绒、兔毛、驼绒等。织物组织多为2/2斜纹或平纹。成品的经、纬密度约为120～220根/10 cm，全幅米重约300～630 g。

② 立绒女式呢　经缩呢、起绒后，要求绒面匀净，绒毛密立平齐，不露底，手感丰厚，有身骨弹性。经纬纱支数一般为81～7支。纯毛立绒女式呢原料选用58～64 s毛或二级毛60%以上，精梳短毛40%以下。混纺品种用58～64 s毛或二级毛20%～70%，精梳短毛10%～50%，化纤40%以下。多用2/2斜纹和1/3破斜纹织造，成品的经、纬密度约为190～250根/10 cm，成品全幅米重约315～600 g。

③ 顺毛女式呢　经缩呢、拉绒后，要求绒毛平整均匀，绒毛较长，向一方倒伏，手感柔软，滑润细腻，活络丰厚。经纬纱支数一般为8～17支。纯毛顺毛女式呢原料用58～64 s毛或二级毛70%以上，精梳短毛30%以下。高档品种混用羊绒、兔毛等10%～20%。混纺选用原料同平素女式呢多用2/2斜纹或1/3破斜纹织造，成品的经纬密度约为190～250根/10 cm，成品全幅米重约300～570 g。

④ 松结构女式呢　要求呢面花纹清晰，色泽鲜艳，质地轻盈，松软活络。一般多纺6～17支，原料选用52～64 s毛或二级毛70%以上，精梳短毛30%以下。混纺用52～64 s毛或二级毛20%～70%，精梳短毛50%以下，化纤20%以上。根据产品外观需要可混入异型化纤，如扁纤维、三角丝、膨体纱等，以增加呢面的花式效果。多用平纹、2/2斜纹、小提花、变化组织等织造，成品的经纬密度，平纹约为95～135根/10 cm，变化斜纹约为110 g～160根/10 cm。成品全幅米重约270～525 g。

粗纺女式呢的主要用途是做各类秋冬女装、童装、套装等。

这里介绍的是众多精纺和粗纺毛织物中，几种较常见的产品。还有更多毛织物的种类详见相关参考资料。

2.4.2 羊毛纤维的纱线应用

羊毛纤维经过各种花式加工，通过不同纱支配比，可以得到很多性能迥异的羊毛纱线。羊毛纱线可以采用不同的工艺，或是纯羊毛纱线，或是和棉、麻、丝、化纤搭配，加工成机织面料；也可以直接用针织的方法，织成羊毛织物成品。

毛线的产量，在中国纺织工业中占很大的比重。毛线的价值，除工厂编织毛衣外，主要在于可以用简单的工具——毛衣针，手工编织成外衣、套衣和鞋帽。而且可以随拆随织，以改变衣服的不同款式和尺寸，这一点对成长发育期的儿童更具有特殊价值。但是随着经济的发展，手工编织毛衣不如以前普及了，因此毛线的用途也相应缩小了很多，主要集中在针织服装加工中。

织毛衣用的毛线，过去都是用羊毛纺成的。随着各种动物毛纤维的开发和化学纤维的发展，现在的产品可以分成纯毛、混纺和化纤三种。

毛线品种虽然很多，但主要可分成粗毛线、细毛线、花色毛线和工厂专用的针织毛线四类。

1）粗毛线　股线线密度在400 tex左右，一般成4股，每股线密度约为100 tex左右。纯毛的高级粗毛线用细羊毛纺成，价格昂贵。纯毛的中级粗毛线用中等羊毛制造。这种毛线纱支较粗，强力好，手感丰满。织成的毛衣厚实保暖，一般用作冬季服装。

2）细毛线　股线线密度167～398 tex，一般也是4股。商品有绞状毛线和球状毛线即团绒毛线两种。这种毛线条干光洁，手感柔软，颜色漂亮。主要织成较薄的毛衣，轻盈合身，用于春秋季节，毛线用量较省。

3）花色毛线　这种产品花色繁多，品种不断翻新。例如金银夹丝、印花夹花、大小珠、圈线、竹节、链条等品

种。织成毛衣后各具特殊风韵。

4）针织毛线　一般为2根单纱合股，多用于机编。编成毛衣的特点是轻、洁、软、滑。

2.4.3 羊毛粉末的应用

由于纺织技术有限，大量的羊毛短纤维被废弃，造成资源浪费。因此可以通过研究新的方法和途径，将没有纺织利用价值的羊毛短纤维，制成粉末，对其充分利用。由于羊毛纤维是天然蛋白质纤维，所以制成的粉末物质也保留有天然蛋白质的优良性能，如吸湿保湿性能、保温性等。

采用机械法或化学－机械联合法制成的羊毛粉末的性能有所变化。羊毛粉末的吸湿性有所降低，而水分保持率大大提高。另外，羊毛粉末的吸附性能力良好，具有优于活性炭的脱臭能力。

羊毛粉末的研究目前还不是很成熟，成本高，应用也不够深人。因此，羊毛粉末的应用性能和应用技术还处于研究阶段。根据羊毛粉末的性能预测将来可能应用的领域有很多。可以用于人工合成皮革的填充剂，如公文包、运动袋、家具装饰物等；橡胶、塑料，如汽车内装饰材料、橡胶辊、安全帽等；涂料、油墨的表面改性，如家电制品、文具、钟表、体育用品等；化妆品中的保湿成分，如化妆膏、化妆水、粉底霜、口红等；医疗、医药，如生物材料；食品，如功能性食品、饲料；织物整理、脱臭剂、酶固定化剂等。

2.4.4 羊毛织物的其他应用

羊毛织物作为服装用料，是羊毛织物用途的重要组成部分。在中国，传统上羊毛织物还可以用于织造地毯、壁毯。在中国新疆南部，就有专门生产羊毛地毯的和田羊毛，还有以“西宁”牌闻名于国际市场的分布在青藏高原的绵羊毛。

此外，羊毛织物还可以用于高级服装的辅料、帽制品、鞋垫、汽车内装饰材料、家居床上用品、室内装饰材料、医药、军用火药等。

3 丝

纺织工业用丝主要指家蚕丝和柞蚕丝两种。蚕丝是一种天然蛋白质纤维，其中家蚕丝含的纯氨基酸主要是乙氨酸、丙氨酸、丝氨酸和少量的胱氨酸、酸性氨基酸的谷氨酸、天门冬氨酸；柞蚕丝的丙氨酸含量比乙氨酸多，且精氨酸、天门冬氨酸的含量较高。

3.1 结构与性能

蚕吐出的茧经过多重特殊加工可以得到天然蛋白质长丝纤维。要详细说明蚕丝的结构，有必要介绍一下蚕的生理特点、蚕丝的形成过程、丝素的形成机理等重要内容。

3.1.1 蚕丝的化学组成、丝素和丝胶

(1) 蚕丝的化学组成

蚕丝纤维属于天然蛋白质纤维，是一种含氮的高分子化合物，组成其大分子的单基即基本结构单元是 α 氨基酸，这是一种既有氨基又有羧基具有两性性质的有机羧酸：$RCH(NH_2)COOH$。由于其氨基位于紧邻羧酸的 α 碳原子上，因此称这种氨基酸为 α 氨基酸。在生物体中组成蛋白质的氨基酸都是 α 氨基酸，故一般简称为氨基酸。

每两个相邻的 α 氨基酸通过缩合反应失去一个分子的 H_2O（分别来自羧基中的羟基和氨基中的氢）而连结在一起，是肽键（—CO—NH—）把这两个单基键接在一起。因此有时也把这种氨基酸的残基称为肽基，形成的分子称为肽链或多肽链，它们联结的形式为$—NH—CH(R_1)—CO—NH—CH(R_2)—CO—NH—CH(R_3)—CO—$。

对于一个丝素大分子究竟由多少个肽基构成，即丝素分子量的问题目前还没有十分肯定的结论。这主要是因为采用不同的方法测得的结果相差很大，可从 $6\times10^3\sim1\times10^6$。以前的实验中，由于选用的脱胶剂和溶剂常易破坏丝素大分子的长链，因此得到的分子量过于偏低。近年来这个问题受到了重视，发表的数值就比较高。例如用同样的方法，在中性溶液中测得的数值为 1.8×10^6 的分子量，而在酸性和碱性的溶液中却只能测得 3.0×10^5 和 2.0×10^3 的分子量值。可见，如果要对蚕丝的分子量进行比较，应该注意测试条件和测试方法。

在上面这一丝素大分子的结构通式中可以看到，在整个大分子链的不同肽基上，连接的侧基 R 是不同的。这是天然蛋白质纤维的一个重要特征，这些带有不同侧基的肽基实际上是各种不同的氨基酸。家蚕丝和柞蚕丝的氨基酸含量情况见表格3.4-7。

根据这些氨基酸所含有的氨基$—NH_2$与羧基—COOH的数目大小，可以把蚕丝中这18种氨基酸区分为中性、酸性和碱性三种类型，有酸、碱反应能力的氨基酸在工艺上有十分重要的意义。

属于酸性氨基酸的为：天门冬氨酸和谷氨酸，这些氨基酸的羧基数基本上都多于氨基数。

属于碱性氨基酸的为：精氨酸、组氨酸和赖氨酸三种，这些氨基酸的氨基数多于羧基数。

属于中性氨基酸的为：甘氨酸、丙氨酸、脯氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、胱氨酸、旦氨酸、丝氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苏氨酸、酪氨酸等13种，这些氨基酸的羧基数与氨基数相等。

根据这些氨基酸所带的侧基 R 上是否含有极性基团以及这些极性基团的极性大小，又可以将它们区分为极性和非极性两种类型。在极性中还可以再分为略带亲和性和强极性两种，这几类氨基酸和丝素纤维的聚集态结构有很密切的关系。

非极性氨基酸包括：乙氨酸、丙氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、胱氨酸、缬氨酸等。略带亲和性的氨基酸包括：色氨酸、脯氨酸等。极性氨基酸包括：丝氨酸、组氨酸、赖氨酸、精氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、苏氨酸、酪氨酸。

根据侧基的族性还可以把它们分为四个族：脂肪族、脂环族、芳香族和杂环族。如果按照侧基 R 的大小分，侧基比较大的氨基酸包括脯氨酸、胱氨酸、精氨酸、赖氨酸和组氨酸等，侧基较小的则有甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸等。

虽然组成家蚕丝丝素的氨基酸有18种以上，但每种氨基酸所占的比例各不相同，其中乙氨酸、丙氨酸和丝氨酸这三种侧基最小的就占了79%，如果再加上侧基稍大一点的酪氨酸，比例可达到89%，剩下的14种加起来只占了11%。这两种比例数字对液状丝素的纤维化以及纤维的加工性能都有很重要的意义。

与桑蚕丝比较，柞蚕丝在化学组成上的最大特点是：桑蚕丝是乙氨酸多于丙氨酸，而柞蚕丝则是丙氨酸多于乙氨酸。另外，作为主要组分的酪氨酸和丝氨酸仍然占有较大的比例，但比桑蚕丝要小。除此之外，在侧基较大的氨基酸中，天门冬氨酸、精氨酸和色氨酸的含量也都比桑蚕丝多几倍。总体来说，在柞蚕丝的氨基酸组成中，侧基比较大的氨基酸所占比例比桑蚕丝的氨基酸比例大。

表3.3-6　蚕丝的氨基酸组成（残基/1 000）

氨基酸	侧链	家蚕		柞蚕丝素
		丝胶	丝素	
乙氨酸	H	147	445	227
丙氨酸		43	293	454
白氨酸		14	5	4
异白氨酸		7	7	7
缬氨酸		36	22	9
苯基柄氨酸		3	6	2
丝氨酸		373	121	110
苏氨酸		87	9	7
天门冬氨酸		148	13	63
谷氨酸		34	10	8
精氨酸		36	5	41
胱氨酸		5	2	—
蛋氨酸		—	1	—
赖氨酸		24	3	3
脯氨酸		7	3	4
组氨酸		12	2	14
色氨酸		—	2	10
酷酸酸		26	52	56
氨等		86	—	8
(LC/SL)×100		54.2	15.3	27.7

注：表中LC表示长侧链的氨基酸总量；SL表示短侧链的氨基酸的总量。

(2) 丝素纤维的聚集态结构及性质

1) 多肽长链分子的构型与构象　将很多肽基按照一定的次序连接在一起，就构成了多肽的长链分子。无论它们是以液状丝素的形式存在于蚕体之内、还是固结成纤维以后，肽基在长链分子上的排列顺序是不会改变的。然而它们在不同的条件下，可以具有不同的分子构型和构象。现在选择蚕丝成丝前后可能接触到的几种类型加以说明。

① α型的构型　又称为α螺旋构型。顾名思义，这种构型的特点是分子具有螺旋弹簧的形状。在这种构型中，有一个显著的特点就是能在一个分子的—CO基团和—NH基团之间形成氢键。因为它们恰好一个指向螺旋轴的上方，一个指向螺旋轴的下方，形成的氢键基本上和螺旋轴平行。这种构型最容易在大分子链上成等距离分布且可以形成氢键的官能团的分子上形成。

经测定，具有α螺旋构型的多肽长链分子，每一个螺旋圈上有3.6个肽基。因此根据一个排列周期中应包含的肽基数目就可以计算出它所需占用的圈数。圈与圈之间的距离称为螺距，分子链上每一个肽基在螺旋轴方向上的投影长度称为它的平移周期，α螺旋型多肽长链分子的螺距与平移周期约为0.54 nm和0.15 nm。按照这样的尺寸计算，同一个分子链上的—CO基团和—NH基团之间的距离恰好是进入了氢键的正常范围之内。

过去曾经认为在家蚕丝的丝素和丝胶中都有这种构型的多肽长链分子，这一点现在已经基本被否认了。从使用多种近代测试技术（如原二色、红外）测定的结果看，在成丝前的液状柞蚕丝丝素中，这种构型的多肽长链分子还是存在的。

② β型的构型　这种β构型的特点首先表现在这一长链分子基本上是伸展的，相邻两个肽基在空间的方位恰好相反，但第三个肽基的方位与第一个肽基又是一样。这就是说，每两个肽基形成一个排列方位上的周期，一般把这两个肽基沿大分子轴方向占据的空间长度，也就是同一方位的链节重新出现的长度，称为沿纤维轴向的等同周期，也可以称为纤维间距。每一个肽基中，都有特定的各种键的长度和角度，经计算，一般两个肽基间的理论长度应为0.727 nm。但是许多研究测出的实际长度只有0.645～0.697 nm，这说明实际丝素纤维的等同周期小于理论值。可见，在实际的纤维中纤维大分子有着垂直于平面方向的褶曲（不宜理解为折叠），这种构型大量存在于成丝后的家蚕丝和柞蚕丝中。

③ 缓螺旋型　这是一种目前还不能确切地描述其形象特征的构型。人们通过对一定含水率的家蚕丝液状丝素，在不同时间条件下进行干燥的研究，发现在某些条件下固化后的液状丝素中存在着这种未知的构型状态。考虑到α型和β型都是一种稳定的构型，也就是说它们具有最低的能量，但是这里所谓的缓螺旋型，其构型和形成结晶后的晶型却都是容易改变的，因此只能把它定义为属于可构成亚稳态晶型的一种构型。用X射线法研究的结果表明，具有这种构型的分子内部并没有像α螺旋型那样的分子内氢键。相反地，发现了其氢键的方向是与分子的延伸轴垂直，但却又不具备β型构型的X射线特征。所以一般认为由它形成的是一种结晶良好的特殊结晶构造。有一种观点认为家蚕丝后部与中部丝腺中的液状丝素所具有的就是这样一种结构特征。

④ 无规线团　一般来说，无规线团应该不是构型而是高分子的一个构象特征，但它与构型一样，同属表达分子形态的一种方法。在蚕丝纤维的结构中，与无规线团构象相关的主要是液状绢（包括丝素与丝胶）中的分子形态。

常规上，一个碳链大分子可能有的构象数目应该是3^{n-3}个，其中n为大分子主链上的原子数。一个有几千个这样原子的碳链是很正常的，由此可见一个以碳原子为主的多肽长链可能有的构象相当庞大。但完全伸直和完全卷曲的链只可能出现几次，绝大多数的情况是具有既不是完全伸展，又不是完全卷曲的构象。它形成构象的趋向就是尽可能卷曲成一个具有最小势能的线团。

除了以上介绍的这四种构型和构象外，也有研究认为在蚕丝、特别是液状绢中还有其他构型。例如，有一种观点认为丝胶中的分子可能具有类似于折叠链的交叉β型构型的特点。所以，以上这四种是到目前为止讨论蚕丝结构时所涉及的主要构型和构象。

2) 成纤过程中分子形态的变化　通过上面有关多肽长链分子形态特征的介绍，认识到液状绢到最后形成丝素纤维，分子形态要发生很大的变化。实际上正是由于发生了这样的变化，才使液状绢具有能成为纤维的聚集态结构和一定的服用性能。

对于还没有进入前部丝腺的液状绢具有何种分子形态，目前有两种观点：一种认为分子形态是有规则的，例如取α螺旋型或其他特殊的有规则形态；另一种认为分子的形态是不定的，例如取缓螺旋型的亚稳定态构型或是无规线团。近年来通过对液状绢干燥固化条件的研究，人们比较接受无规线团的观点。不过仍然认为在液状的柞蚕丝丝素中，除无规线团形态分子以外，还有约15%～20%的α螺旋型分子。

从后部丝腺中产生的液状绢，在吐出蚕体固化成丝素纤维之前，要在绢丝腺的腺体内前行很长一段距离。关键的地方是液状绢从中部丝腺经过前部丝腺到达吐丝口的一段区域，在这一段行程中，绢丝腺的管径逐渐减小。因此可以把它看作为一个圆锥形的"喷嘴"。自进入前部丝腺起，由于腺腔孔径的减小，切变速迅速增加，到达吐丝口时，速率已达4~15 mm/s，平均10 mm/s左右。

液状绢作为一种高分子液体，它在成丝过程中的流动可以认为是在两种不同应力状态下进行的。第一种，从中部丝腺进入前部丝腺时，可以认为是在剪切应力的作用下发生流动，与化学纤维纺丝时成丝物质在喷丝头内的流动相仿。第二种，当液状绢从吐丝口出来固化成纤维时，蚕头部运动的延伸力作用则由中部丝腺压进更细的前部丝腺后，这时应该有较大的切变速率。研究发现，具有不同含水率的液状绢在相当大的切变速率下前行时，分子构型将随含水率与切变速率而改变。

3）丝素纤维的性能

① 丝素纤维的性能　丝素是由不同的氨基酸以肽键连结而形成的纤维。在其结构中，有的部分结合紧密，称为结晶部分，约占丝素总量的40%~60%；其他部分为无定形或非结晶部分，其结构疏松，支链上活泼基团较多，易与染料发生反应。在相对湿度为65%时，丝素的回潮率为9.9%。将丝素长时间沸煮，有部分溶解的倾向。在高浓度的中性盐溶液中，丝素蛋白质能溶解，且具有较强的可塑性。含氯氧化剂对丝素的破坏作用很大，因此一般用双氧水作为蚕丝漂白剂。

② 丝素纤维的两性化学性质　构成丝素分子的单基——α氨基酸的结构特点是它既带有羧基、又带有氨基。尽管它们之间能通过结合，然后失去一个水分子后形成的肽键而相互键接在一起形成一个长链的分子，但在这个长链分子的首尾两端最后仍旧会各留下一个氨基和一个羧基，即称为端基。因此，每一个丝素的多肽长链分子总是既可以从羧基上给出一个质子H^+同时又能在氨基上接受，这也就是说它应该既具有酸性又具有碱性，或者说它既可以和酸也可以和碱结合而生成盐。

这种同时具有酸碱两重性质的特点，一般称为丝素的两性性质。不过还应该知道，这种质子在羧基与氨基之间转移的过程，不仅可以在分子之间发生，同样也能在同一个分子的内部发生。也就是说，从丝素长链分子一端的羧基上跑出一个质子H^+，转移到另一端的氨基上去，结果使丝素分子得到了双极离子的特点。

从总体上来看，这样一个具有双极离子特点的丝素长链分子对外应表现为是一个中性分子。但实际上能否表现为一中性分子还要取决于外界条件。在这方面，最常见的就是当溶液的pH值改变时，它所带有的电荷性质就会随之改变，表现在：当它在H^+浓度大的溶液里（pH值小）时，以正离子的形式存在。当它在OH^-浓度大的溶液里（pH值大）时，以负离子的形式存在。由此可见，如果把溶液的pH值调整到一个适合的数值，那就有可能使它既不成为一个正离子又不成为一个负离子，而是成为一个中性的双极离子，这时候的这一pH值就称为该氨基酸分子的等电点。

对酸性氨基酸来说，在溶液中必然显现出带有过多的负电荷（即pH值大于等电点）。因此，如果使其成为一个中性的双极离子，则需要增加溶液中的H^+浓度，即降低溶液的pH值。就每一种具体的氨基酸来说，其等电点可以直接算出，但整个丝素纤维对外应表现出来的等电点值，还取决于所有组成它的氨基酸的综合表现。从实际测得的丝素、丝胶及另一种蛋白质纤维——羊毛的等电点都是偏向酸性的，其等电pH值为2~3。因此，丝素较耐酸不耐碱。

根据丝素纤维的这一两性性质，可以在工艺加工中用化学作用来适当地控制它的离解能力。从丝素纤维具体的等电点数值上则进一步说明了为什么丝素纤维对碱反应非常敏感，耐碱的能力远低于耐酸的能力。了解这些问题对正确地掌握工艺条件十分有利。

（3）丝胶

在后部绢丝腺中形成的液状丝素，沿腺腔前行到中部丝腺后，即为从中部丝腺中分泌出来的液状丝胶所包覆。如今已经知道，丝胶是自后向前分为四层逐层包覆在丝素外面的。尽管在液状绢前行的过程中水分不断减少，浓度逐渐增大，液状丝素熟成后的相对分子质量甚至要增加到30万。但是液状绢和液状丝胶始终是以两相的形式贮存在绢丝腺中，直到形成蚕丝纤维。所以在成丝以后的丝素断面上可以明显地看到在丝素纤维的四周包覆着一圈丝胶。

1）丝胶的化学组成和结构　丝胶所含有的氨基酸种类和丝素一样，但各种氨基酸的分配比例相差很大。丝素中是侧基最小的乙氨酸和丙氨酸含量最多，但在丝胶中这两种氨基酸加起来还只是稍多于1/10，含量最多的是天门冬氨酸、谷氨酸，总量达60%，它们都是一些侧基较大的氨基酸。丝胶所含有的极性氨基酸几乎是丝素的2倍，极性氨基酸和非极性氨基酸的含量比几乎是丝素的10倍，其中含量最多的是羟基氨基酸，占整体氨基酸的43.1%，酸性氨基酸占26.6%，碱性氨基酸占11.0%，非极性氨基酸占19.3%。

丝胶为层状结构，可以分为四层。

丝胶Ⅰ　相对分子质量为31万，处于茧丝的最外层，有一定的黏附性，硬而脆。其中含有一些不饱和的脂质，可发生氧化反应，引起溶解度降低，并加快泛黄速度。经过精练加工之后，会有不均匀的残留，这也是导致染色不匀、绞练丝黏着的原因。在与丝胶Ⅱ相接处，存在两种丝胶的混合过渡层。

丝胶Ⅱ　相对分子质量为22万，其表面平滑、光泽好，略硬，赋予纤维刚性，染色性能好，抗皱性、防缩性好。另外，由于可以反射或吸收紫外线，所以产生泛黄、变褐速度比较缓慢。

丝胶Ⅲ　相对分子质量为11万，分子之间有少量S—S键交联，因而不具备纤维材料的强度，不如丝胶Ⅱ的表面那样平滑。使用酸性染料，可以充分染色。

丝胶Ⅳ　相对分子质量为17万，表面平滑程度与丝胶Ⅲ相似，含有较多的蜡质物最难溶解，因而耐洗涤。使用碱性染料，可以充分染色。

丝胶在蚕茧加工成为丝绸的过程中起着重要的作用。例如，如果没有丝胶，丝绸就不会产生皱缩效应。加强捻的纬丝在热定形时依靠丝胶固定，织成的织物经过精练后，去除丝胶物质，原来被固定在茧丝内部的应力得以缓解，恢复到原来的状态就产生皱缩效应。

从茧丝分离出来的丝胶经过适当的化学处理后，可以用来配制任意浓度的溶液，具有吸湿性，还会产生具有相当黏着性的物质。相对湿度为65%时，丝胶的回潮率可达10.65%，低于相对湿度55%时，丝胶不发生变性。在低温条件下，丝胶比丝素更容易分解。

2）丝胶在水中的膨润和溶解　织造过程中，为了使生丝柔软光滑，需要将生丝放在一定组成的溶液中浸泡，称为泡丝。这一过程的作用主要是使丝胶膨润，但也可能有部分

溶解，泡丝的时间、泡丝液的温度都会影响丝胶的膨润和溶解程度，并直接影响到生丝的质量及织造工艺的顺利进行。

由于丝胶中总是或多或少地含有一些水分，因此可以把它看作是一种处于凝胶状态的物质，又由于固体多于液体，故称为干燥凝胶。它一旦与液体接触便会自动吸收液体膨胀而变软，这个过程即称为膨润（或称溶胀）。与多孔性物质吸水不同，膨润不是液体向干燥凝胶内部扩散的简单过程，它同时还会伴生有体积增大的现象。膨润分为有限膨润和无限膨润两种，只要是因为大量吸收溶剂以致最后分散到溶剂中去而成为高分子溶液的现象称为无限膨润；而有些物质在吸收了本身重量30%~35%的溶剂后，膨润就停止了，因为它最后不能成为高分子溶液，故称为有限膨润。由此可见膨润只是溶解的前奏，而溶解则是膨润的结果，这两者都可以随条件而变化。例如丝胶在冷水中是有限膨润，而在热水中便可以通过无限膨润而溶解。

3）丝胶的变性　变性实际上是蛋白质物质的一个规律性问题，这与蛋白质分子的特点和形态有关。变性主要发生在温度、湿度、紫外线和化学药剂这样一些外界条件发生变化发生的情况之下。就丝胶而言，变性的结果主要表现在其膨润和溶解性能的变化上，例如在高温多湿条件下结成的茧子或是受过类似条件处理过的生丝，膨润和溶解性能就会变得比较差。

3.1.2 蚕丝纤维的几何形态及生丝

（1）蚕丝纤维的截面形态

每一根丝素纤维由约900~1 400根直径为200.0~400.0 nm的巨原纤所形成（也有资料说是由2 000根直径为100.0~400.0 nm的巨原纤构成），这与过去用光学显微镜观察时，推断每一根丝素纤维约是由50~150根0.3~3.0 μm的原纤所形成的观点有较大的出入。

对柞蚕等野蚕丝素纤维的横截面进行的观察表明，它也是由200.0~400.0 nm的巨原纤所构成，与家蚕丝基本相同，只是表面的巨原纤尺寸大了一些（0.6~1.0 μm），而且数量也比较多。蚕丝纤维的截面形态及丝素、丝胶分布如图3.3-12所示。

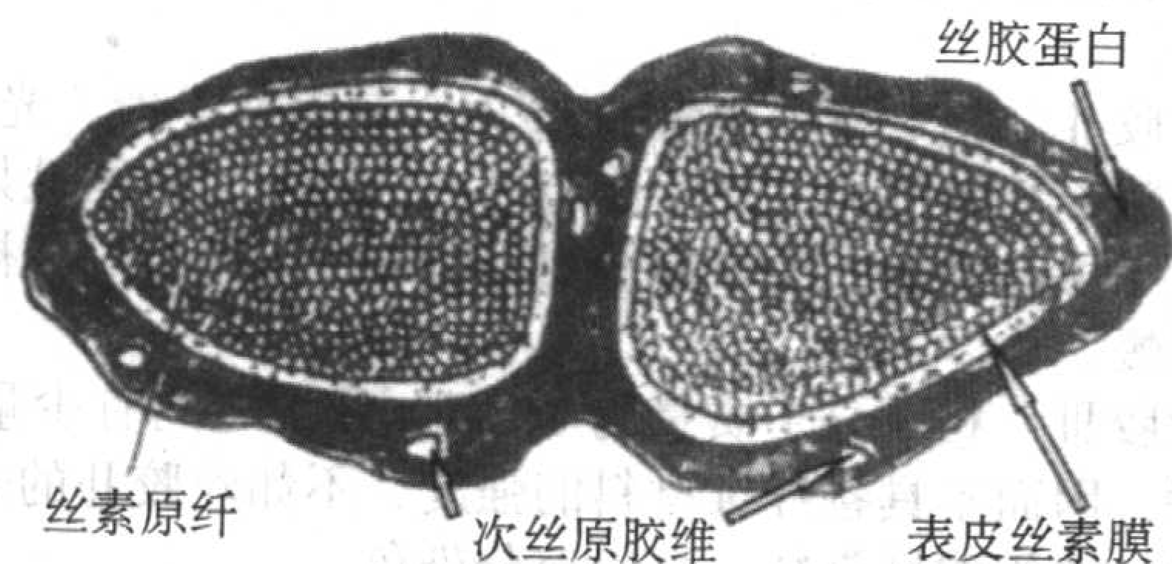


图3.3-12　蚕丝纤维的截面形态

由于蚕的品种和蚕茧之间的差异，丝素纤维的截面形态虽然都带有三角形的特征，但并不是完全相同的，其平均面积约为70 μm^2 左右，而且每个茧子从外层至内层，断面大小出入很大。一般中日杂交种的茧丝（两根丝素纤维），外层面积在110 μm^2 左右，中层和内层面积约为155 μm^2 和100 μm^2。柞蚕丝的断面形态比家蚕丝细长，是一个带有锐角的等腰三角形，断面面积大，约在120~260 μm^2 左右。

（2）蚕丝纤维的表面形态特征

在蚕吐出的茧丝表面都包覆有丝胶，外层丝素上含有的丝胶量多于内层，它们在丝素上的包覆特点也不相同，中层、内层茧丝表面的丝胶包覆得比较平滑，外层稍微差些。如果把茧丝上的丝胶脱去，可以看到沿纤维的长度方向有着由直径约40.0~50.0 nm的原纤形成的细波纹，并且相互交缠在一起而在纤维的表面形成网目状的构造，同时沿纤维的长度方向而形成沟状的条纹。柞蚕丝的表面与一般家蚕丝的表面没有大的差异，从它们的表面也同样能看到原纤型结构的特征，其巨原纤的走向大致与纤维轴平行。

（3）生丝的形成及其结构特征

1）生丝的形成与缫制　包含有两根丝素纤维的茧丝，粗细和强度都不能满足加工和使用的要求，所以必须通过制丝工艺将若干根茧丝缫制成一根有一定加工和使用性能的复合丝称为生丝，才能够用于织造加工。在缫好的生丝上，丝胶仍然被保留着，进入织造工程以后，可以根据织物的需要在织造之前把它脱去，也可以在织成织物以后把它脱去。脱去了丝胶的蚕丝称为熟丝。

缫丝的工艺过程有以下几项。

剥茧：用剥茧机将茧子外层的蓬松纤维——茧衣剥去以利于后续的选茧与缫丝索绪，一般茧衣量约占整个茧量的2%。

选茧：选除双宫茧、黄斑茧、畸形茧、烂茧、穿孔茧等，茧形大小和色泽不同的茧子分开。

煮茧：利用水、热或药剂等的作用，使茧丝上的丝胶能适当膨胀和溶解，促使茧丝能从茧层上依次不乱地退解下来。

缫丝：经索绪和理绪以后，将从数粒茧子上退解下来的茧丝并合在一起，并借丝胶而相互黏合，并合的茧粒数取决于茧丝既有的细度和所缫生丝需要的细度。

复整：将缫得的生丝进行再络，从而获得具有一定大小的卷装，同时使丝层干燥，最后再整理成绞。

2）生丝的形态结构特征　生丝的形态结构可以从它的横截面和纵截面两个方向上来考察。由于生丝是借助于丝胶将若干根茧丝并合在一起而生成的，因此不论在纵向和横向上都有不均匀的特点。对此，留待后面讨论细度时予以说明，这里将着重说明生丝纵向的形态结构特征。

对生丝中茧丝分布规律的研究表明，它比短纤维在单纱中的分布规律要简单得多，所有的茧丝基本上都是沿着生丝轴向平行排列的，这一部分几乎占有整个生丝长度的80%，在余下的20%长度中，茧丝主要用以下两种方式形成不平行的排列。

① 沿着生丝轴向形成范围很小的螺旋形转移。在常用的21（d）生丝上（9 000 m长重1 g为1 d），这一部分约占整个生丝长度的10%，每次转移的长度约1 mm，长度不大，而且很少有转移角超过360°的连续转移现象，大多只在生丝的横截面中形成90°~360°之间的间歇性转移。

② 沿着生丝轴向形成微微隆起的卷曲现象。在常用的21（d）生丝上测定，每一个卷曲的平均长度约在0.5~1.5 mm之内，波高约为0.03 mm，这表明卷曲现象并不突出而且很少连续。卷曲和转移的形态差别主要表现在茧丝在生丝横截面内的位置有无变化上，这里定义的卷曲现象不包括有位置变化的状况，这一部分的长度约占整个生丝长度的10%。

形成上述不平行排列的原因，一般认为与缫丝工艺有关，如茧丝的集束性能、茧子在缫丝汤中的翻动、张力的变化和捻鞘作用的好坏等。表3.3-7列出了分别从两种不同的缫丝机制得的21（d）生丝上测得的这几部分的长度比例。

表3.3-7　茧丝在生丝中的分布特征

试样	平行部分/%	转移部分/%	卷绕部分/%	分离部分/%
21（d）（立缫丝）	77.2	12.1	10.2	0.5
21（d）（自动缫丝）	78.6	10.9	10.2	0.3

3.1.3 蚕丝的主要性能

1）茧丝的长度与直径见表3.3-8。

表3.3-8 茧丝的长度与直径

纤维种类	长度/m	直径/μm
家蚕茧丝	1 200～1 500	13～18
柞蚕茧丝	500～600	21～30

一些蚕丝成纤规律的研究表明，成丝后茧丝的粗细程度与吐丝口的大小、吐丝时的牵伸倍数等因素有关。

2）蚕丝的强力与伸长　一般单根茧丝的强力在0.08～0.14 N左右，常用的21（d）生丝的强力在0.6～0.8 N左右，相应的断裂伸长率分别为10%～22%和18%～21%，如折算为应力的单位，它们的强度约在2.65～3.53 cN/dtex左右，在纺织纤维中属于上乘。吸湿以后，家蚕茧丝强力下降而柞蚕茧丝强力上升，这种差别与柞蚕丝所含氨基酸的化学组成及聚集态结构与家蚕丝不同有关。

由茧丝构成的生丝，其强力与伸长除取决于丝素纤维以外，还与丝胶、茧丝所在的茧层部位、并合茧粒数、生丝的纤度、缫丝速度和缫丝张力等因素有关。

3）蚕丝的吸湿性　无论是家蚕丝还是柞蚕丝都具有很好的吸湿性。在20℃、相对湿度65%的标准环境条件下，家蚕丝的吸湿率达11%左右，在纺织纤维中属于比较高的。如果含有丝胶的数量多，因为丝胶比丝素更易吸湿，纤维的含水量还会增加。比较起来，柞蚕丝因为本身的内部结构特点，吸湿性也高于家蚕丝。而且，蚕丝的放湿性能也不错。

蚕丝在水中虽不能溶解，但浸湿后的吸水量还是很大的，一般可增加重量30%～35%，而体积膨胀度增加30%～40%。考虑到吸湿的多少会直接影响丝的重量，因此为贸易上的公平合理起见，规定以在140～145℃条件下干燥的生丝重量（干重）再加11%（公定回潮率）的水重为其标准重量，称为公量，用作计量的标准。

柞蚕丝的湿强度虽高于干强度10%，但湿伸长要高于干伸长72%左右（家蚕丝的湿伸长高出干伸长45%），特别是它的吸湿性又高于家蚕丝。因此，在加工中尤其要注意因此而形成的亮丝等病疵。

4）蚕丝的抱合性　蚕丝的抱合性是指生丝的抱合性，即指丝胶把若干根茧丝黏着在一起的一种性能。抱合不良的生丝易因机械摩擦和静电的作用而引起纤维分裂、起毛和断头，染色后在织物的表面形成种种不规则的花纹。

抱合的好坏主要取决于煮茧与缫丝时的丝鞘长度：煮茧不足（即丝胶没有得到适当的膨化软和）会使茧丝的胶着力降低，抱合力便差；相反，煮茧过熟，丝胶溶失过多，抱合力也会降低。同样，适当长的丝鞘长度也会增强生丝的抱合力。一般说来，丝鞘长度增加后，因捻鞘数增加使丝条上的水分能够得到充分的发散，胶着状态得到改善，因此抱合力提高，但捻鞘数过多可能会引起其他力学性能恶化而使抱合力下降。

柞蚕丝由于丝胶含量远低于家蚕丝，同时截面又扁平，因此抱合性能比家蚕丝差。

5）蚕丝的色泽　丝的色泽是指丝的颜色与光泽。丝的颜色因原料茧种类的不同而不同，有白色、黄色、淡绿色和淡红色等几种，其中以白色茧和黄色茧较为常见，中国饲育的交杂种均为白茧。

蚕丝具有高级的外观，看起来有珍珠般的光泽，手感柔软、丰满而蓬松，发色鲜明，悬垂性良好，富有自然感。蚕丝光泽的特点是其反射光量较高，具有一定的闪光效果，使人在视觉上产生舒适感。这是由蚕丝三角形截面和透明状，以及丝素纤维呈蛋白质形成的纤维层状结构所决定的。

蚕丝的色泽在很大程度上体现了它本身的内在质量，如丝身洁白则表明丝身柔软、表面清洁、含胶量少、强力和耐磨性较差，春茧丝大多属于这一类型。如丝身带黄，光泽柔和，则表明强力和耐磨较好、含胶量较多，秋茧丝大多属于这一类型。带有微量色素的茧子，因为色素一般存在于丝胶之中，因此大多在精练后脱去。

光泽是纤维反射光线所引起的一种感官感觉，纺织纤维的光泽极为重要，尤其是丝绸，有时这种外观质量的重要性高于其内在质量。蚕丝光泽的特点是不仅反射光比较强，而且具有其他纤维所不能比拟的柔和与优雅的光泽感，这与丝素纤维的断面形态、原纤结构，特别是表层的原纤结构，以及由多层丝胶、丝素形成的近似于与表面平行的层状结构有关。

在光的长时间作用之下，不仅纤维中的氢键会发生断裂而引起力学性能的恶化，而且白光中的紫外线部分会在有氧和水存在的条件下，通过使酪氨酸和色氨酸残基的氧化而使丝泛黄。如果再强烈地加热或加入中性盐等参加作用，泛黄变色就会加剧。人体发汗引起的泛黄就是这样的原因。

6）蚕丝的丝鸣感　丝鸣是指丝纤维受外力作用，纤维表面产生相互摩擦，使纤维振动而产生的优雅的鸣感。在人们穿着丝绸服装时，会因为运动摩擦等作用，产生丝鸣现象。人对丝鸣的感觉，不仅是听觉、触觉，还是人的大脑对音感和触感的和谐调感。

由于丝鸣感是丝织物特有的性质，很多化纤织物为了达到仿真丝的效果，将长丝的截面做成三角形状或有尖锐角的形状，在织物摩擦时形成丝鸣的独特效果。从而增加了化纤织物的仿真丝效果，也提高了织物的高附加值。

7）蚕丝与酸碱的作用　无论是酸或碱都会促使丝素纤维水解而将其破坏，水解的程度主要取决于溶液的pH值、处理的温度、时间以及溶液的浓度等因素。

一般在强无机酸（如HCl、H_2SO_4等）的稀溶液中加热时，破坏虽不显著，但丝的光泽、手感都会受到相当的损害，强力和伸长亦有所降低，特别是贮藏以后降低更明显。在强无机酸的浓溶液中，则不加热也会损伤丝素，时间延长还能溶解丝素，加热时溶解将更加迅速。弱的无机酸（如磷酸、亚硫酸等）及有机酸（如醋酸等）对丝的作用比强无机酸要弱得多。不过总地说来，蚕丝对酸的抵抗力比纤维素纤维要强，而对碱的抵抗能力则远比酸弱。这与丝素纤维的等电点值有关，一般较稀的强碱溶液即能侵蚀丝素纤维，浓度愈大温度愈高，丝素水解便愈剧烈。

柞蚕丝对酸碱的抵抗能力比家蚕丝强，这是因为柞蚕丝的氨基酸组成中，酪氨酸只存在于非结晶区。而在家蚕丝中，酪氨酸同时分布于结晶区，已知酪氨酸侧基中的苯酚基很容易与酸、碱、光、热等因素作用，因此桑蚕丝受这些因素的影响程度理应大于柞蚕丝。例如柞蚕丝在10% NaOH溶液中煮沸50 min方开始溶解，而家蚕丝仅需要10 min即可溶解。

8）柞绸水迹　柞蚕丝具有许多优良的特点，但长期以来用柞蚕丝织成的绸缎存在着滴水干燥后残留下水迹的问题，这表现在色泽上有局部和整体间的差异。对于柞绸之所以有这样弱点的原因目前还不甚清楚，但根据分析，可以认为这主要是因为柞蚕丝本身原来就有一定的卷曲性（约4%），同时柞蚕丝又极易吸湿而且吸湿后变形量又很大所致。因为一旦在织物上沾有水滴，沾着水的这部分柞蚕丝的丝素纤维便会很快吸湿而膨胀，并发生包括由卷曲至伸直的蠕动，再加上纤维中可能原来就已经潜伏有一部分机械应

力，因而通过这个蠕动过程便会表现出有较大的局部变形。干燥以后，纤维虽应收缩，但因经纬线的交织，当它的收缩力不足以使它恢复到原来的排列状态时，结果就使织物的表面形态发生了足以引起光线反射特征变化的改变，再加上柞蚕丝的断面原来就有形成较强闪光效应的形态特点，这就更进一步助长了这种差别化的效果，于是水迹印就生成了。

进一步的研究指出，水迹印与缫丝方法及加工中的烘干条件有关，在平纹织物上较在斜、缎纹织物上更容易发生，在厚重和深色织物上较在轻薄的浅色织物上更容易发生，不过随着服用期的增长和洗涤次数的增加，水迹现象能够逐渐减轻。

目前比较有效的克服水迹的办法是用热固性树脂处理，因为它既可以被覆于纤维表面又可以渗透到纤维内部的非结晶区中去，以通过其分子链上的羟基等基团与纤维分子链上的有关基团产生次价键，以使柞蚕丝的蠕动和卷曲性能得到进一步降低，由于因此而形成光线反射差异的机会减少，所以水迹就可以少发生或是不发生。

3.2 丝的品种

3.2.1 蚕丝的品种

蚕丝的品种根据蚕或茧的品种可以分为家蚕与野蚕两种。家蚕以桑叶为饲料，故称为桑蚕，其茧丝为桑蚕丝，由于是在室内培育的，故也称为家蚕丝。桑蚕丝质量最好，是天然丝的主要品种，丝织厂俗称真丝、厂丝。

野蚕有柞蚕、蓖麻蚕、樟蚕、天蚕和柳蚕等，它们均在室外放养，所食饲料亦各不相同，其中以在柞树上放养的柞蚕为主，所得的柞蚕丝是天然丝的第二主要来源，其他野蚕茧均不易缫丝，只能切成短纤维作绢纺原料。与家蚕茧相比较，柞蚕茧茧形大，而且茧子上留有结茧时作成的蚕柄，给缫丝带来一定困难。利用柞蚕丝和家蚕丝的复合捻丝织成的织物，可以有效地提高织物的耐磨性和硬挺度。

天蚕作为野蚕的一个品种，分布在中国、日本、韩国，又被称为“丝中宝石”。其茧色比柞蚕丝鲜艳而呈黄绿色，因不含单宁酸，容易精练。天蚕丝的产量低，价格很贵，近年来受到重视，正处于积极开发研究当中。

家蚕丝由于分类方法不同而有多种品种，现分述如下。

1）根据产地分　有中国种、日本种、欧洲种三个系统。

2）根据化性分　化性是指蚕在一年内孵化的次数，在自然温度下一年孵化一次的为一化性，孵化两次的为二化性，余以此类推，其中以一化性的丝质最佳。

3）根据脱皮回数分　分为三眠蚕、四眠蚕和五眠蚕等。

4）根据饲养季节分　有春蚕、夏蚕、秋蚕以及相应的春蚕丝、秋蚕丝等。

5）根据茧色分　有白蚕、黄蚕、肉色蚕等。

6）根据亲本纯杂分　分纯种和交杂种，现行普通种为日中交杂种。

上述分类方法虽有多种，但在实际使用中主要根据所食饲料与饲养方法的不同而分为家蚕丝和野蚕丝。由于野蚕丝中可以用长丝形式作为丝织物原料的只有柞蚕丝，因此一般把家蚕丝和柞蚕丝称为天然丝的两大部分，其中又以家蚕丝为主。

3.2.2 其他丝类

除了蚕丝，自然界中的天然蛋白质纤维还有蜘蛛丝。蜘蛛丝主要包括拖丝和捕捉丝。拖丝主要用于构成蜘蛛网的牵丝和轮状网面，捕捉丝则用来黏附昆虫，并在昆虫挣扎时提供强大的弹性，以免由于强大的动能导致反弹，将捕捉到的食物弹出去。

蜘蛛丝由于其独特的强度和弹性，一直被认为是一种高性能材料。蜘蛛丝独一无二的力学性能到目前为止，还不能用其他的合成材料达到。与同样厚度的长丝束比较，蜘蛛丝比钢还要强，若用于防弹背心，会起到极好的消力作用，对破碎作用是很大的障碍。由于蜘蛛丝是由蛋白质组成的，因此它具有生物相容性、生物可降解和可回收性，从而蜘蛛丝很适合在医药方面应用，如制成缝合线。经过特殊处理的蜘蛛丝可以与人体有机地结合在一起，没有感染、排斥等作用，而且在完成作用后可以被有机体降解吸收。由于蜘蛛拖丝的断裂强度可达 1 500 MPa，抗张力强度大大超过钢材，而捕捉丝的强度比尼纶大 10 倍，所以可以用蜘蛛丝材料来代替人体组织，如缺损的韧带、肌腱等软组织。另外，蜘蛛丝蛋白具有装配行为，在器官移植和组织修复时，它可用来介导细胞与组织，或者它们之间的连接，以促进器官组织的复原。也可利用蜘蛛丝的这种特点进行人工生物膜及细胞表面科学的研究。

在纺织上，蜘蛛丝的用途主要用于军用防弹衣的研究。随着基因技术的发展，将乳腺组织特异性启动子驱动的外源基因，在动物乳腺组织中高效表达，从而在乳汁中生产出目的产品。

从技术上，实现工业规模生产，继而促进其在家用纺织品和其他方面的应用。

3.2.3 新型丝质类

通过新型整理技术，对丝产品进行处理加工，如树脂整理、芒硝精练、蛋白衍生物浸渍、气流包覆等技术，开发出许多新型原料产品，如形状记忆丝、柔软丝、蓬松丝、卷缩丝等。在中国技术比较成熟的有蓬松丝、变形丝、网状复合丝、粗旦丝、大条丝等蚕丝新品种。这些丝的效果良好，既保持了真丝优雅的光泽，又弥补了真丝耐磨性、防皱性、耐洗性差等缺点。

1）蓬松丝　采用蓬松剂对茧丝进行膨化处理，通过低温药物煮茧，低张力缫丝，使生产出来的蚕丝具有很好的柔软性和蓬松性。蓬松丝的丝质均匀、蓬松柔软，特别适合真丝针织用丝，满足真丝新品种多样化的需求。加工出来的针织内衣和机织物，质地柔软，蓬松抗皱，外观丰满，并具有毛感。蓬松丝可以提高织物的可织性，减少损耗，有利于织物成品率提高，是高档真丝绸采用的原料。

蓬松丝的丝素结晶度比普通真丝的低。处理后的纤维本身发生溶胀和分纤，纤维内部结构变得松弛，部分大分子的 β 结构变成无规卷曲结构。纤维的取向性、结晶性都受到影响，纵向收缩，使纤维起弹，取向度下降。纤维的断裂强度降低，弹性伸长率明显增加，初始模量降低很多，柔软性增加。

2）复合缫生丝　采用涤纶长丝为芯丝，外层包覆三根以上的单茧丝，以芯丝积极式加捻，促进皮丝的包绕，适用于针织。将其与生丝、棉、麻等交织，可用于制作西装、时装、妇女用品等。

使用柞蚕丝为皮丝，涤纶长丝为芯丝的复合丝，织成的针织面料，适于制作男士 T 恤衫。单根复合柞丝制成的丝线弹性特别好，可用于编织或针织女装，风格独特。

3）交捻丝、网络丝　长丝通过复合器，在高压作用下，形成交捻丝或网络丝。压力条件小，形成交捻丝；压力条件大，形成交络节均匀的网络丝。复合时，若用单一的生丝，可得到加捻丝或全真丝网络丝；若使生丝与棉、麻、合纤等进行复合，可得到不同类型、不同性能、不同用途的复合丝。

丝棉（麻）复合丝兼有生丝与棉麻的优点，蓬松性能好，可以针织、机织。织物厚实、弹挺，吸湿透气性优良，

适于制作春秋西装、茄克衫、时装等，砂洗之后服用性能更优。

4）包缠丝 使用生丝包缠机加工的一根长丝为芯丝，另一根长丝将芯丝缠绕起来。包缠丝的可织性强，是具有特色的复合型新原料。以生丝/涤纶丝包缠丝为原料织造的机织品，是性能优良的时装面料。生丝/锦纶包缠丝用于丝袜产品，其综合性能优异。

5）斯本罗丝 将纲目状排列的茧丝在缫丝的过程中，一边被切断，一边把短纤维集束成丝条化的生丝。斯本罗丝具有与绢丝相同的短纤维特征，与羊毛绒混纺或交织，是高档面料，可用于冬季连裤袜、长统袜等。

6）形状记忆丝 具有高度的卷曲性和蓬松性，制成的织物具有高弹性和厚实感以及良好的洗涤形态稳定性。用动物骨胶、羊毛、蚕丝纤维制成诱导体蛋白液，使蚕丝与之结合，使纤维的分子结构呈不平衡状态。在此状态下使纤维记忆一定的形状。因此利用不同配比的各种诱导体蛋白液，可以得到不同形状和性能的形状记忆丝。

3.3 丝的改性

蚕丝纤维具有良好的穿着舒适性能，其弹性优于棉纤维，素有"纤维皇后"之称。随着人们消费水平的提高，开始追求衣料个性化、多样化、独特化，从而促使蚕丝纤维从传统向特殊化发展。这就要求多种改性整理技术的提高，以不断改进原有丝织物的不足。现在对丝织物进行整理的主要改性技术包括化学变性和物理改性，主要有以下几种。

3.3.1 丝织物的增重改性

蚕丝长丝纤维的特点是细而长，可以织造柔软、轻薄的织物，如薄绸、丝袜等。但是，织制厚实织物就需要耗费大量高价的蚕丝纤维，而且织物缺乏厚重感，组织不够紧密。

通过增重加工工艺，可以增加蚕丝的重量，还可以改善蚕丝纤维的质量和性能。但是过量增重会引起蚕丝的脆化。故应该根据增重的方法，慎重处理增重程度。

常用的增重整理技术有锡增重、丹宁增重、丝素溶液增重以及甲基丙烯酰胺接枝聚合的新技术。

锡增重的本体是氯化锡。经过特殊的工艺处理之后，水溶性的氯化锡在蚕丝纤维内发生化学变化，成为在水中不溶性的锡氯化物（锡酸凝胶 $SnO_2 \cdot H_2O$），沉着在蚕丝纤维中。锡增重的真丝形象良好，而且实用性也很好。蓬松性可以达到100%～200%，增重后的蚕丝纤维强力、伸度、白度也有所提高，吸湿性、光泽性没有太大变化，抗皱性能提高。

丹宁增重是用由五倍子等植物煮出丹宁煎汁，处理蚕丝纤维，增重可达20%。经过丹宁增重的蚕丝纤维，其丝胶固着性增加，耐洗涤，强力提高，但是染色效果下降，色泽恶化。

丝素溶液增重首先是将精练丝用50%氯化钙溶液煮沸一定时间，得到丝素溶解液。然后把丝素配成含量10%以下的溶液，加入蛋清，涂敷在生丝、熟丝或真丝绸上，干燥之后，热定形。最后在乙醇、盐酸或醋酸中浸渍一定时间，使丝素不溶化。处理后的产品既可以增重，又可以改善抱合力、抗拉强度、耐磨性、弹性及织物的身骨。该工艺还可以制取防水透气、透湿的织物以及人造皮肤、手术缝合线等纺织品。

甲基丙烯酰胺接枝聚合的新技术采用吸尽法工艺，以过硫酸胺为引发剂。甲基丙烯酰胺浓度为5%，过硫酸胺浓度为3%～4%。该处理方法增重效果耐久，既保持了蚕丝特有的手感和悬垂性，又改善其保养性。但是应防止甲基丙烯酰胺可能发生的均聚而导致织物手感过硬。

3.3.2 丝织物的防缩改性整理

蚕丝纤维吸湿性良好，因此湿态下，水分子容易进入丝纤维的无定形区，引起丝纤维的溶胀。一般地，直径增加28.7%，长度仅有1.7%，导致织物长度缩短，织缩增加。由于真丝绸是由经丝和纬丝交织而成的，经丝和纬丝形成波浪形的弯曲，在发生溶胀时，会造成弯曲程度加深，形成缩水现象。

在生产过程中，影响缩水的因素是多方面的，如：织造、精练、印染、后整理等。由于收缩是在于织物膨润而使直径增大，以致于织物丝线的卷曲增大。因此防缩的关键是不使织物蓄积变形和抑制纤维膨润。伴随抗皱整理而发生的天然纤维疏水化、架桥等均可以减少纤维的膨润度。

降低丝绸织物缩水的化学方法有聚二甲基硅氧烷处理、磷的氨基化合物处理等。生产经验表明，在化学整理之后辅以适当的机械整理效果更佳，可以在提高织物抗皱性的同时降低缩水率。

3.3.3 丝织物的抗皱和起皱改性整理

1）抗皱整理 真丝织物的缺点之一是容易起皱。要改善真丝织物易起皱的缺点，同时不能损害真丝原有的优良特性，可以通过化学改性的方法实现。用高分子树脂整理剂嵌入蚕丝纤维内部的间隙，加以填充，使纤维具有弹力和蓬松性，从而提高真丝织物的抗皱性。用化学整理剂使分子间交联结合，形成网状的化学构造，阻止纤维分子链的滑动，以达到抗皱的目的。结合树脂整理和化学交联整理剂的优点，对真丝织物进行抗皱处理效果更佳。

常用的合成树脂有缩合型树脂、水溶性聚氨酯、有机硅系树脂、聚乙二醇二甲基丙烯酸盐、环氧化合物以及多羧酸（无甲醛整理）等。通常整理的方法是：真丝织物浸渍树脂液之后，在60～90℃的条件下烘燥5～10 min，120～130℃的条件下焙烘5～10 min，使树脂液以三维网状构造的聚合物与纤维中的活性基反应，形成分子链间的交联结合，然后皂洗或碱洗，以利于去除纤维内残留的未缩合的树脂、分解生物等。

2）起皱整理 起皱整理又称为压皱或褶皱整理。真丝织物经过褶皱整理之后，表面上产生无数长短粗细不一、经纬疏密排列不规则的皱印，使产品具有新颖、独特、多变的特点和风格。这种独特的褶皱风格又可以掩盖普通真丝织物服用和洗涤中造成的褶皱。

起皱可以分为不同种类，从起皱方向来分，有经起皱和纬起皱；从起皱形状大小分，有大起皱和小起皱；从规则性来分，有无规则起皱和有规则起皱。

起皱整理包括起皱和使皱纹固定两步，可以同时进行，也可以分开依次进行。可以采用手工操作、绳状处理法或压花或褶裥装置处理法，在织物表面施加压力和热量，使织物表面凹凸。还可以用液流染色机、洗涤机、石磨水洗、转筒烘燥机等，使真丝织物表面成物理性的凹凸。然后，用树脂、有机硅、聚氨酯组成添加剂整理浴，进行褶皱固着整理。

3.3.4 丝织物的盐缩改性

利用盐缩可以使真丝织物具有绉缩状的外观、风格。所谓"盐缩"是指将蚕丝纤维在硝酸钙、氯化锌等中性盐类的热浓溶液中处理，蚕丝在分散溶解前的某种特定浓度下显著膨润、收缩，最高可达90%。

据推测，盐缩的原因是基于蚕丝丝素中酪氨酸的作用。中性盐类对酪氨酸的一个分子或两个分子有选择地吸附，把与酪氨酸邻接的丝素分子链的官能基的氢键分离、切断，使丝素分子在热运动中呈最稳定的形式，从而使整个分子发生收缩。

处理时应注意考虑织物密度、经丝或纬丝的捻度，对盐

缩整理的织物收缩率的影响。加工浴的浓度、温度的提高和处理时间延长对收缩率影响不大，但是会提高蚕丝纤维的脆化程度。

盐缩有利于开发差别化丝绸产品。例如部分面积收缩的真丝织物和蚕丝与其他纤维交织盐缩所得的别具风格的丝织物。

3.3.5 丝织物的防霉整理和拒水整理

1）防霉整理　由于蚕丝是蛋白质纤维，在相对湿度100%、温度5~50℃的条件下容易滋生霉菌。导致丝织物发霉的菌种有很多，如黑曲霉、桔青霉、灰绿青霉等。生长在丝织物上的霉菌大多是有颜色的，如黑色、黄色、绿色、褐色，同时还会产生恶臭，给丝织物加工带来很大不利。另外，丝织物精练、染色是在高湿、高温条件下进行的，也有助于霉菌的生长和繁殖。丝绸前处理和后处理中施加的助剂，也会有利于霉菌繁殖。霉菌的生长和繁殖会导致丝织物的质量大大下降，因此要积极地防止真丝织物发霉。

为了防止发霉，经过精练、染整加工后的丝织物，出水要清；保持精练、染整车间操作环境的整洁；在丝织物加工时添加一定量的防霉剂；印染后的丝织物要充分烘干，冷却后再打包。在存储、保管时，要保持仓库环境的干燥、通风和整洁；丝织品入库时，检查包装；避免存放在阳光直射的或阴潮的地方；定期消毒仓库、翻动。穿过的丝质衣服要挂在通风处；在多雨季节，要把存放真丝织物的容器密封，以防止发霉。

可以将丝纤维乙酰化和氰乙基化，将纤维表面改性，使之不能成为霉菌的饲料，抑制霉菌。也可以用有消灭霉菌特性的化合物处理真丝织物，或者在丝纤维上覆盖屏障，使霉菌不能与丝纤维相接触。还可以采用防霉剂对丝纤维处理。用于真丝织物的防霉剂一般要用量少而防霉效果显著，无毒、不会引起皮肤损伤，与其他常用整理剂相容性良好，整理后的真丝织物耐洗、耐晒，不会加速纤维光化和降解作用。

2）拒水整理　拒水和防水的概念并不完全相同。防水处理后的织物基本上不透水也不透气，制成的服装会很闷。而拒水处理是使拒水剂吸附在纤维上面，并不充塞经纬纱之间的孔隙。处理后的织物可以透过空气和水气，会在蚕丝纤维表面上生成一层拒水性薄膜，产生拒水效应。

拒水剂要具有良好的拒水性，同时不影响织物的色泽和手感，不明显增加织物的重量，不降低织物的透气性，能耐褶皱，耐水洗和干洗。常用的拒水剂有：季铵盐型、三嗪型、络合型、有机硅型及混合型等。其中，有机硅应用广泛。它是以硅氧链为骨架，以甲基或乙基等非极性基为拒水基，而以氢或羟基等为反应基，能与纤维结合或吸附在纤维表面。如果与适当的交联剂和催化剂联合使用，用线型有机硅分子形成网状结构，可以提高织物的耐洗性。

拒水整理后的织物可以获得显著的防水效果，且手感柔软滑爽，耐水洗、干洗，耐磨性、缝纫性显著改善，还可以耐日晒夜露和微生物侵袭。

3.3.6 丝织物的防泛黄改性整理

真丝织物受到日光、化学品、湿度等的影响和作用会产生强力显著下降和泛黄现象，又称为老化现象。丝素的微结晶显著变小，长时间作用下，氢键切断，结晶微细化。老化现象除了受到日光紫外线照射、温湿度效应的影响之外，还受到真丝织物所含的蜡质、有机物、无机物、色素的影响。空气中的氧和各种污染气体也会引起真丝织物老化。

防止真丝织物泛黄老化的方法有很多。在染整加工方面，应使用质量良好的精练剂和煮练助剂，充分前后处理，操作标准化；不使用易引起泛黄的荧光增白剂、柔软剂和树脂。在包装储存方面，应采用不通气的密封形式包装，避免与含泛黄物质的塑料薄膜、硬纸等接触。穿着时，应勤换勤洗，充分洗涤，不要长时间在日光下暴晒，存放在温度较低、通风良好的阴凉处。

可以通过对蚕丝改性的方法，改善真丝织物泛黄的现象。可以用硫脲与甲醛混合配制成初期缩合溶液，将真丝织物在其中浸渍，晾干之后热处理。经过这样整理后的真丝织物强力有所降低，但是抗泛黄效果显著。可以用于泛黄整理的化学试剂还有含羟基化合物、肼化合物、环氧化合物、紫外线吸收剂、脱乙酰甲壳质、二元酸无水物、乙烯脲和热反应型水溶性聚氨酯复合物、环状磷酸盐以及真丝织物防泛黄剂等。

3.4 丝的应用

3.4.1 丝素蛋白的应用

丝素蛋白膜对生物细胞具有吸附和增殖功能；丝素蛋白具有优良的氧气透过性能；丝素蛋白膜具有优良的透湿性能，且在湿状态下还有优良的延伸性和强韧性。改变丝素蛋白质水溶液的干燥速度和浓度，可以调制成粉末状、薄膜状、凝胶状及多孔状等形状各异的丝素材料，应用于织物的整理剂、医学、食品、化妆品等的原材料。

3.4.2 保暖方面的应用

真丝作为保暖材料，历史悠久。传统的产品有“丝棉”，其特点是轻、软、保暖性能好，但是易产生板结、粘并等现象，导致保暖效果变差。随着科学技术的发展，改善真丝在保暖方面的应用变得不再困难重重。其中将非织造技术应用到真丝纤维制品中，可以制作真丝非织造絮毯。这类保暖材料结合了真丝纤维光泽独特、亮度好、柔软等特性，更具有其他纤维所不及的保健功能。而且，有工艺流程短、产量高、产品多样化、适应性广等优点，扩大了真丝纤维的应用领域。

3.4.3 保健方面的应用

蚕丝是蛋白质纤维，对人体生理有良好的适应性。蚕丝的生理适应性可以用于外科缝合线和结扎线。用蚕丝制作的内衣对一些皮肤病有很好的辅助疗效。

蚕丝纤维有良好的紫外线吸收放射性，有助于灭菌，可以利用此特性医治皮肤病，保护皮肤免受紫外线有害影响。用丝素粉制成化妆品，也是利用这种特性。

由于蚕丝纤维具有良好的吸湿和放湿作用，用作鞋用衬垫，可以防止脚闷、去除臭味，缓解疲乏。

3.4.4 安全方面的应用

化学合成纤维的熔融燃烧温度大多在200~260℃左右，且会产生有害气体。蚕丝的燃烧温度是300~400℃左右，属于难燃性纤维，在火灾发生时不会像合成纤维那样因熔融而灼伤皮肤。可以用于制作消防专用制服，以及在高温条件下工作的工作服等。

蚕丝的多孔性有利于吸收有害气体。该性质有助于在发生火灾时，吸收有毒气体。蚕丝纤维越细，微细孔隙越多，吸声效果越好。可以利用该特性，制作音乐厅、防噪声场所用的装饰材料，增加隔声效果。

3.4.5 其他方面的应用

可以用来制作绢纸。采用生丝短纤维和合成纤维做成丝棉状，再用热压机压固的方式来制作。也可以用来制作鲜鱼

保鲜膜“水蚕丝”。采用60%的蚕丝和40%的涤纶，由干法制造的非织造布，能够消除鱼类、贝类的恶臭，防止虾类变黑，且不易损坏。这是因为这种保鲜膜具有吸收气体的化学效果，能够将鱼排出体外的废物吸收在纤维之间的物理效果。还可以用来制作医用床单、冷库消臭用过滤器等。

4 麻

麻纤维的主要组成是纤维素，其含量视麻的品种而定，一般约占60%～80%。除纤维素之外还有木质素、果胶、脂肪及蜡质、灰分和糖类物质等。

韧皮纤维经过初加工之后，作为纺纱原料用的有单纤维和束纤维之分。了解单纤维和束纤维的化学成分和结构，从而进一步研究麻纤维的物理力学性能。在韧皮纤维中，各种单纤维所含的化学成分都是一样的，只是其中各成分所占的比例不同。因此各种纤维的物理力学性能有些差异。

4.1 结构与性能

4.1.1 麻纤维的结构

可以从大分子结构、超分子结构和形态结构来说明麻纤维的结构特性。大分子结构和超分子结构是微观结构，麻纤维的各项性能基本取决于这些结构的特点，因此了解其分子结构可以进一步掌握麻的性能特征。

（1）麻纤维的大分子结构

同棉纤维一样，麻纤维的绝大多部分也是由纤维素组成的。纤维素是天然高分子多糖类碳水化合物，其分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$。纤维素大分子结构，即在平衡状态下分子中原子的几何排列，在棉的章节中已经详述，参见2.2节。在苎麻纤维素具有高结晶构造，微胞的长轴与纤维轴具有一定角度，苎麻约为5°，而棉为30°左右。麻纤维的微胞结构决定了其取向性比较好。然而纤维素大分子的取向度可以经过各种处理改变，例如浓碱溶液处理纤维素会造成取向度下降。

（2）麻纤维的超分子结构

纤维的超分子结构是指大于分子范围，又称聚集态结构或纤维素物理结构。同为天然纤维素纤维，麻纤维的取向度比棉纤维高，然而经过多方面研究表明麻纤维的结晶度却不如棉纤维。例如，用氢氧化钠浓溶液处理苎麻和棉，结果说明苎麻对氢氧化钠溶液的稳定性不如棉好。因此，有研究者认为，苎麻纤维像合成纤维一样也存在准晶区。苎麻的准晶区结构比棉多，而苎麻的准结晶结构使得苎麻纤维的晶区不及棉纤维的晶区稳定，在一定条件下比棉纤维的晶区更容易被拆散。

同一苎麻品种的不同部位处的纤维强度、伸长率和断裂比功随着结晶度、晶区取向因素和光学取向因素的增加而增加，随非晶区取向因素的增加而减少。

与棉纤维一样，麻纤维的聚集态结构中也包括基原纤、微原纤、原纤、巨原纤。

（3）麻纤维的形态结构

1）麻及麻纤维的截面形态　麻茎截面构造基本相同，从外至内可分表皮层、韧皮部、形成层、木质部和髓部五个部分。

不同种类的麻纤维的截面形态不尽相同。苎麻大多呈腰圆形，有中腔，胞壁有裂纹，如图3.3-13（a）所示。亚麻和黄麻的截面呈多角形，也有中腔，如图3.3-13（b）所示。槿麻的截面呈多角形或圆形，有中腔。麻纤维的纵面大多较平直，有横节、竖纹。亚麻的横节呈“×”形。

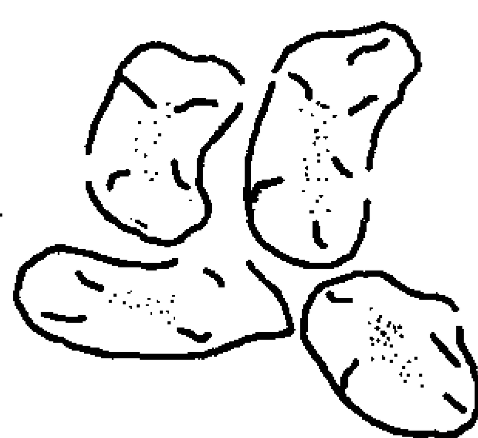


图3.3-13（a）　苎麻截面形态图

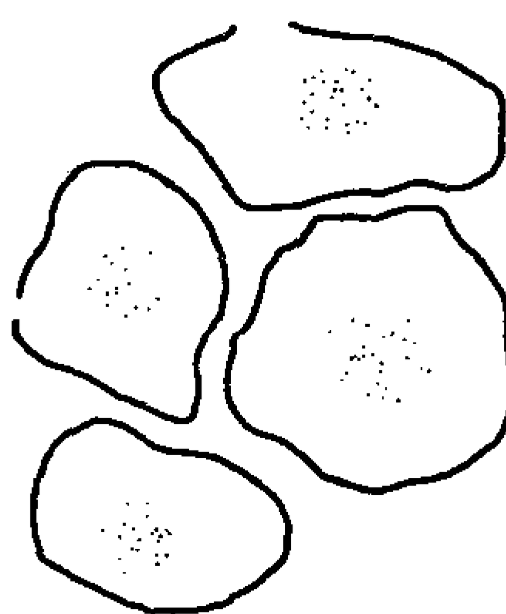


图3.3-13（b）　亚麻、黄麻截面形态图

2）韧皮部纤维结构　麻纤维来源于麻株茎杆韧皮部，分单纤维细胞与纤维细胞束（简称单纤维与纤维束）两种结构。这里以苎麻、黄麻、洋麻为例说明。

① 单纤维结构

a）形状　黄麻、洋麻单纤维的横截面均呈多角形（五或六角形较多），也偶有钝角出现。细胞中腔大小不一致，细胞壁厚也不规则，这与细胞的发育成熟阶段有关。细胞纵向呈长纺锤状，即两端尖（洋麻比黄麻略钝）、中部粗，偶有小分叉出现。纤维有中腔，纵表面均光滑无捻曲，连接处无突起，偶有横断的痕迹（横节）出现。横节出现的一种情况是由于纤维细胞局部胀大将表层“纤维”胀破而再生出第二层组织，再胀破同样再生第三层，再胀破等等而形成的。另一种情况是纤维细胞内部组织局部隆起，但没有使细胞表面胀破，而是改变了纤维表面巨原纤维的走向，形成“树节”。在纤维细胞表面存在许多“茸毛”，形状多样，有的像“竹笋”，有的像“树丛”。纤维根部的纤维表面十分粗糙，有很多裂痕和孔洞。

b）尺寸大小　一般苎麻单纤维的长度为6 cm左右，直径约为40 μm；黄麻单纤维长1～6 mm，直径约为10～27 μm；洋麻单纤维长2～6 mm，直径约为18～30 μm。但品种、麻株部位和发育好坏等不同，都会使其产生差异。

② 纤维束结构　从横截面观察，黄麻纤维束由10～25根（洋麻由17～43根）纤维集合而成。在韧皮的不同部位纤维束含单纤维的量也不一致。各单纤维间由狭窄的中胶层相连接。纤维束与纤维束间由薄壁柔膜细胞和部分胶杂物质，即为纺织使用的熟麻纤维。

③ 纤维群结构　在黄麻、洋麻的韧皮部组织中，许多纤维束集合呈纤维群，而群内的纤维束又分别组成若干纤维层。其层数随品种、部位、发育情况等而异，厚薄也不同，差异较大。

3）麻纤维脱胶及对麻纤维形态的影响　麻的脱胶主要是以烧碱煮练为中心的化学脱胶和以微生物酶水解作用为主体的生物脱胶两大类。脱胶方法的不同会影响纤维产量和品质；不同浓度的碱液对麻纤维的晶格及其光学显微形态也有影响。

以苎麻为例，脱胶方法不同的苎麻纤维细跑壁上微纤维的排列状态存在着明显差异：生物脱胶的微纤维排列存在大量交叉和扭曲现象，与生长着的茎段纤维原始状态大致相同；常规化学脱胶的麻纤维相当平直，扭曲现象明显减少；细菌化学联合脱胶则介于生物脱胶和化学脱胶两者之间。生

物脱胶只有微生物分泌的脱胶酶在常温常压下专一水解非纤维素物质，因而可保留苎麻纤维固有的结构。细菌化学联合脱胶和常规化学联胶都存在碱液煮练过程，而且后者碱液更浓，煮练次数为2~3次，很可能在脱除芝麻胶质的同时，碱液煮练对麻纤维的微纤维还有一定的拉伸作用，其作用的大小与碱液浓度和煮练次数成正相关。

4.1.2 麻纤维的性能

(1) 麻纤维的长度和密度

黄麻、洋麻麻束长度是以整根麻束（熟麻）的长度来表示的，故与麻株的高度直接有关。经剥制精洗后的熟麻束长度，一般比麻株的原高度约短16 cm左右。采取整株带秆精洗者，则缩短较少。纤维素纤维的密度为1.50~1.56 g/cm，平均为1.5 g/cm，苎麻、亚麻的密度都是1.51 g/cm。

(2) 麻纤维的色泽

黄麻、洋麻纤维的颜色受浸渍精洗时的天然水质影响较大。水质混杂，可使麻纤维变为深浅不同的黄、棕、灰、褐等色。麻皮组织中的单宁质溶解于水，与浸麻水中的铁元素化合，使麻纤维变成暗黑色。用稀矿物酸或草酸可将其漂白。麻纤维的本色，黄麻长果种为乳黄色或淡金黄色，圆果种为乳白色或淡乳黄色，洋麻为洁白色或银白色，苎麻为白色，有一定光泽。苎麻的色泽会因为地区和品种的差别稍有变化，有的呈乳白色，有的呈蓝青白色，有的白色中略带红的色谱。

麻纤维的光泽与脱胶程度有关，脱胶偏熟的麻纤维，光泽一般较暗淡。光泽分为“富有光泽”、“有光泽”、“光泽稍差”、“光泽暗淡”四级。

(3) 麻纤维的光学性质

纤维素的光学性质以双折射最为重要。关于双折射在棉的章节已详述，这里不再赘述。双折射性质是麻纤维结晶特性的重要标志。苎麻纤维的折射率比羊毛、丝高得多，比棉纤维也高得多，说明苎麻纤维有比棉更高的结晶度。

(4) 麻纤维的吸湿性能

黄麻、洋麻的吸湿和散湿性能很强。大气温湿度变化直接影响纤维的天然含水率。当大气的相对湿度高于麻纤维天然含水率相对应的温湿度时，麻纤维即能较快地吸收大气中的水分；反之，则较快地散失水分。

黄麻、洋麻纤维的天然含水率，与季节、气温的变化和地区均有关。一般春夏含水率较秋冬为高；长江以南地区较长江以北为高。前者常年平均在12%~14.5%之间，后者在10%~13%之间。表3.3-9给出了几种麻纤维的回潮率。

表3.3-9 麻纤维在不同温湿度下的回潮率

空气相对湿度/%	温度在24℃时的回潮率/%					
	亚麻	大麻①	黄麻	红麻	剑麻	蕉麻
10	—	—	3.0	—	3.5	3.0
20	—	—	5.5	—	4.9	4.7
30	—	—	7.4	—	5.7	5.8
40	7.2	8.4	8.9	10.9	6.7	7.0
50	8.3	9.1	10.4	10.1	8.0	8.5
60	10.1	10.8	12.0	12.4	9.6	10.1
65	—	—	13.0	—	10.4	11.0
70	11.7	12.7	14.2	14.7	11.3	11.9
80	13.6	14.4	16.8	17.3	13.1	13.8
90	16.4	18.6	20.0	22.5	15.3	15.9
100	>25	—	>25	—	—	—

① 指在21℃时测定。

(5) 麻纤维的密度、导热性及热失重性

黄麻纤维的相对密度为1.211，洋麻纤维的相对密度为1.272。黄麻、洋麻纤维的导热性能较差，加之其导电性能亦较差，故可用作电缆中的填充物和包覆物，也可用作隔音材料。黄麻、洋麻纤维的燃点很低，易燃，故可用作导火线。在加热至150℃以上时，将失去所有水分而变焦黄，温度继续升高则将发生分解而炭化。

(6) 麻的刺痒感

对于一般的麻类织物而言，初穿时均会有皮肤刺痛或搔痒的感觉，通常将这种人体皮肤对织物产生的感觉称为刺痒感。织物产生为刺痒感是由于角质层或皮肤纤维表层刺激人体接受器官而引起的。这些接受器通常是以搔痒和疼痛感来感应对皮肤的损伤、刺激。如果接受器官被100 mg以上的压力压于皮肤表面的纤维末端，刺激时便产生了刺痒感。由此，纤维末端的这些微小的作用力足以使皮肤表面造成压印和变形，并在疼痛接受器官上造成低强度作用，因此，便产生疼痛和搔痒的感觉。

一般地，产生刺痒感的主要因素有：纤维的表面形态结构、纤维的直径和纤维茸毛伸出纤维的长度、刚性等。

(7) 麻纤维的成分及性质

1) 麻纤维的成分　黄麻、洋麻纤维和各种麻纤维主要由纤维素、半纤维素、木质素、果胶质、少量脂蜡质和灰分等成分组成。

① 纤维素　是一种高分子的碳水化合物，是细胞壁中最主要的成分。分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$，n 为聚合度，其分子由100个以上葡萄糖根用氧桥联结而成。有关纤维素的概念在棉章节已经详述。苎麻纤维约含纤维素65%~75%，黄麻纤维约含纤维素59%~63%，洋麻纤维约含纤维素48%~61%。

② 半纤维素　是植物组织中与纤维素相伴生的一种低分子质量的无定形结壳物质，是由两种或两种以上的单糖组成的不均一聚糖，大多带有短侧链。半纤维素绝大部分位于纤维素细胞的胞间层和细胞壁上，也被认为是纤维素细胞间的填料和黏结物质。半纤维素包括多缩戊糖和多缩己糖等多种多糖类物质，在黄麻纤维中含量达14%~16%，洋麻纤维中含量约13%~19%。半纤维素含量高是形成黄麻、洋麻纤维吸湿、散湿性能强的主要原因。

半纤维素的主要成分是聚戊糖类，即聚木糖类，且具有顽固的抗碱性，不易被碱溶液水解。半纤维素对麻脱胶会造成影响，使脱胶难以完全。据有关研究和生产实践证明，半纤维素去除不干净，会造成后道梳纺工序中麻条并丝。

③ 木质素　是一种含有羟基和甲氧基的芳香族无定形高分子化合物，是苯丙烷的衍生物。它属于不规则结构的网状三维聚合物，其大分子是由三种类型的苯基丙烷结构单位组成的。木质素有一部分与半纤维素有化学连接，但与纤维素无化学连接。

麻类植物的木质素大多存在于木质层中，韧皮层中也存在一定量的木质素成分。木质素是在细胞表面积停止增长之后，形成于植物细胞壁之内的。木质化开始于细胞角部的初生壁，然后向细胞间和次生壁扩展，而且进入细胞壁。木质化结束之后，胞间层的木质素含量最高。木质素在植物体内起支撑功能，它使厚壁组织纤维素纤维的细胞壁能抵抗机械作用。木质素分子不与酸类起化学反应，但可用碱提纯。酸或稀碱溶液可使木质素溶解。木质素在日光长时间曝晒下，可导致纤维的强力下降，颜色渐变黄。

木质素的含量在长果种黄麻纤维中约为11%~13%，圆果种黄麻纤维中约为9%~17%，洋麻中约为10%~20%，苎麻较少有1%~1.5%。由于黄麻、洋麻含木质素均很高，故纤维较硬，洋麻更硬，因此在脱胶时也要重视。苎麻中木质素含量少，脱胶之后含量仅余下0.1%~0.3%，对脱胶不造成困扰。

④ 果胶类物质　是多糖类化合物，含有酸性、高聚合度、胶状碳水化合物的复合体。果胶通过氢键或钙等多价离子与细胞壁成分形成桥式结合，从而发生与细胞壁成分物理上的缠结，结果使水不溶性果胶增加。一般认为果胶是植物生长纤维素、半纤维素和木质素的营养物质，并在生长过程中起调节植物体内水分的作用。果胶存在于纤维的细胞壁、细胞内及细胞间，其含量随植物成熟度的提高而降低。果胶在黄麻、洋麻纤维中约含 0.5% ~ 1.0%。

果胶是无定形的胶质物，具有可塑性和很高的亲水性。果胶分生果胶和熟果胶两种。熟果胶是水溶性的，生果胶则难溶于水，能溶于热的 1% 氢氧化钠或草酸铵溶液中，也能被果胶分解酶所分解。

黄麻、洋麻的精洗脱胶过程就是使部分果胶分解，使纤维分离出来，同时依靠部分未分解的果胶使单纤维粘连成为具有可纺性的工艺纤维。如沤麻过度，单纤维间的胶质全被分解，则将成为单纤维状态，就丧失了纤维的使用价值。

⑤ 脂肪和蜡质　脂肪是植物中贮备的养料物质。蜡质覆盖于纤维表面，增加纤维的柔软度及光泽，因此在脱胶时应尽量避免除去。蜡质的主要成分是高级饱和脂肪酸和高级一元醇所组成的酯。脂肪和蜡质在黄麻纤维中约含 0.3% ~ 0.5%，洋麻中约含 0.2% ~ 0.6%。脂肪和蜡质可溶于有机溶剂，在一定温度下可以熔化和软化。

⑥ 灰分　系硅酸、碳酸、盐酸、磷酸等的钾、钙、镁、钠盐等物质，并以钾、镁盐类为主。原麻中，钙和镁常与果胶酸结合，形成一种不溶性的果胶酸的钙、镁盐，增加了脱胶工序的处理难度。灰分在黄麻、洋麻纤维中约含 0.5 ~ 1.5%。

麻纤维的灰分，随其品种、栽培条件、脱胶程度、取样部位、测定方法等而有所差异。一般规律下，随着植物的生长到成熟，其灰分含量逐渐降低。

⑦ 其他物质　原麻中，除了纤维素、半纤维素、果胶物质、木质素、脂肪蜡质、灰分之外，还含有水溶物、少量的含氮物质、色素、鞣质等。水溶物随麻纤维的生长会逐步减少。含氮物质是植物组织中固有的组成部分，其含量随纤维的成熟而下降，碱液煮练之后可除去。其余的色素、鞣质都可以溶于有机溶剂，化学脱胶后都可以除去。

2) 麻纤维的性质　麻纤维的主要成分为纤维素，故麻纤维的性质基本上取决于麻纤维素的性质。

① 水对麻纤维的作用　麻纤维素及其衍生物具有吸湿性。从微观学上来看，纤维材料中的，水分分布在细胞壁和细胞腔中。纤维素无定形区内吸着的水分称为结合水或化学结合水或胶体水。结合水最初吸着力强烈，并伴随着热量放出，使纤维素发生润胀，还产生对电解质溶解力下降等现象。

除了在细胞壁内吸着的结合水之外，麻纤维吸收的水分存在于细胞腔内，称为游离水或毛细水。吸着游离水时，由于是液体水与水之间相接触，不发热、不润胀，不具备结合水的非常规特性。在 100 ~ 150℃的高温下，烘干麻纤维，经过一定时间后，游离水基本失去，却保留着结合水。结合水以氢键的方式与麻纤维结合，属于化学吸附性质；而游离水属于物理吸附范围的多层吸附水。

② 酸对麻纤维的作用　麻纤维不溶于水和许多溶剂，只溶于少数特殊试剂中。当麻纤维与硝酸或醋酸作用时，分别生成硝酸纤维和醋酸纤维。在浓酸液的作用下，葡萄糖苷键发生断裂，聚合度降低，使麻纤维变脆，强力显著下降。麻纤维中的纤维素与酸的作用称为水解作用，产生的物质为水解纤维素，它并不是代表一个固定的产物，也不是一个单一的产物，而是随着水解程度的增加或随着聚合度的降低所得到的一种混合物，化学成分与纤维素相同。

麻纤维中的半纤维素也易与酸起水解作用。微量的稀硫酸溶液作用于纤维，可使其洁净，但必须注意漂净。

③ 碱对麻纤维的作用　麻纤维素在浓碱溶液作用下生成碱合纤维素，麻纤维发生润胀膨化现象，使纤维素变得有弹性和光泽，同时使纤维素中的低聚合度部分溶解，从而提高了纤维素分子量的均一性。碱液浓度低于 10% 时，一般不损伤麻纤维。碱对麻纤维的作用大小，决定于碱液的浓度、温度和时间。浓度和温度增加，麻纤维会慢慢溶解；如果作用时间很短，对麻纤维不起破坏作用。

在 150℃以下时，纤维素在碱性介质中主要产生分子链断裂的剥皮反应。剥皮反应是指纤维素（或半纤维素）长链分子的末端存在一个还原性的醛基，在碱的作用下，葡萄糖分子一个一个地脱掉，直至脱去 50 ~ 60 个糖单位之后到产生的纤维素末端基转化为偏变糖酸基的稳定反应为止。在温度上升到 150℃时，会产生碱性水解作用。碱性水解会使纤维素长链分子的新末端还原基暴露出来，又生成了剥皮反应的新起点。

因此在煮练时应注意，不是煮练时间越长就意味着脱胶越充分，相反会带来因剥皮反应而产生的对纤维素损伤的副作用。

此外，麻纤维在同碱作用时，如与空气接触，纤维也易氧化。在碱性溶液中，半纤维素比纤维素易溶解。

经碱处理后的麻纤维，由于晶体结构的无定形区域增大，故吸附性和反应能力增强，有利于染色，但纤维的聚合度降低，影响纤维强力。

④ 氧对麻纤维的作用　苎麻、原麻在化学脱胶过程中，麻纤维素或多或少都受到氧化剂的氧化作用。被氧化剂所氧化而发生某种程度变化的纤维素称为氧化纤维素。麻纤维素的氧化主要发生在纤维素大分子中葡萄糖基环中的羟基上，在不同的条件下相应生成醛基 、酮基或羧基。一般情况下，随着羟基被氧化，纤维素的聚合度可能会下降，出现氧化裂解现象，导致纤维素质量恶化。

因此在麻脱胶煮练时，应采用较大的浴比，使纤维束浸没在碱液液面之下，不与空气接触。这样可以避免麻束与碱性介质或空气中的氧接触，减少氧化纤维素的生成，提高麻的脱胶均匀度和精干麻的品质。高压煮练时，应将锅内的空气排出再进行煮练。使用一定的还原剂，可以保护麻纤维素不被氧化。在麻的漂酸洗工序，注意控制酸和氧化剂的用量，在保持白度的基础上，尽量缩短时间。

⑤ 化学试剂对麻纤维的作用　麻纤维同氧化剂作用，极易氧化，变为氧化纤维素。表 3.3-10 给出了几种化学试剂对麻纤维的作用现象结果分析。

表 3.3-10　麻纤维对几种化学试剂的反应

试液	苎麻	亚麻	大麻	黄麻	红麻	青麻
碘试液	棕黑	棕	棕	紫红	紫红	紫红
碘硫酸试液	棕黑	棕	棕	棕	棕	棕
碘氧化锌试液	黑	棕黑	黑	咖啡	咖啡	咖啡
硫酸铜试液	灰白	白（带黄绿）	白	灰白	灰白	银白

注：资料来源，根据青岛商品检验局的试验。

⑥ 麻纤维的燃烧和自燃性质　所有麻类纤维都很容易着火、燃烧，但并不是所有的麻类都能自燃。自燃是指不需要火源，能自然燃烧起来的特性。了解这些特性，对于安全贮藏麻纤维很有好处。

麻纤维包装的密度，即打包紧压的程度，与燃烧的速度有着直接关系。高度紧压的包装，每平方英尺 35 ~ 40 lb 压力，由于减少了包内空气的体积，它具有较大的热传导能力，但它却起到了隔离的作用。因此打包紧密的，比打包松散的不容易着火，而且燃烧较慢。打包紧密的水不容易渗入，抢救下来能利用的部分也要多些。

几种麻纤维的着火性质如下。

a) 亚麻　很容易燃烧，抢救价值低。

b) 黄麻　散麻或打包麻，很容易燃烧。遇湿自然增热，引起自燃，5天内达到最高温度，抢救价值低。

c) 大麻、剑麻　很容易燃烧，遇湿自然增热，引起自燃。5天内达到最高温度，3天后没有抢救价值。

d) 蕉麻　很容易燃烧，但不能自燃。打包麻的抢救价值高。

自燃的原因有很多种。黄麻、大麻等纤维很容易自燃，而自燃是需要一定条件的。黄麻、大麻的自燃，实际上是一个物理变化、生物变化和化学变化的过程。例如当黄麻入仓库堆积时，遇到仓库潮湿或漏雨，故黄麻吸水，纤维膨胀，同时发生放热现象，使麻纤维的堆温逐渐升高。同时由于黄麻纤维中的主要成分——纤维素、半纤维素、果胶等都属于亲水胶体，吸水后，便由凝胶转化为溶胶，甚至使半纤维素水解，这样都为生物、化学变化创造了良好的条件。微生物就可大量繁殖，产生大量的酵素，加速了半纤维素、果胶的水解，形成大量的葡萄糖、木糖、阿拉伯糖等，而这些都是微生物的营养物质，又进一步加速了发酵过程。在微生物的发酵过程中，散发大量的热能，使麻纤维的温度不断升高，当温度上升到70℃左右时，微生物不能生存，逐渐死亡。此时处于相对稳定高温下的黄麻，发生物理变化，其中不稳定的化合物出现炭化，生成黄色多孔炭，能吸附蒸气，同时放出热量，使温度继续升高到100℃以上。当温度继续升高到150~200℃时，纤维素开始分解，进入氧化过程，反应加快，热量不断增加，在积热不散的条件下，自行着火、燃烧。

如何预防麻纤维的自燃是很关键的问题。麻纤维由于易着火，黄麻等还会自燃，因此，在麻纤维贮运过程中，要做好严密的预防工作。预防的措施一般有：入库的黄麻必须充分晒干、冷却，并要放在干燥通风的地方，防止漏雨淋湿；麻堆以不超过10 m×5 m×4 m的体积为限，如麻堆过高，要插通风筒，堆距和垛距要适当放宽；防潮垫物每年要更换一次，并要有通风设备，门窗要经常开、关，窗户玻璃要涂阻光剂，防止畸形玻璃聚光而产生加热自燃；避免与化学物品混装混贮，特别是不要与硝酸混装混贮；要配置一定数量的消防设备，严禁烟火，远离火源；要严格制度，经常检查，发现问题要及时处理。

4.2　麻的种类

麻的大类可以分为两种。一种麻是指双子叶一年生或多年生的草本植物，可制取纤维的韧皮及从其上取得的纤维，因其取自植物的韧皮，故称为韧皮纤维。另一种麻是指单子叶植物，可制取纤维的叶脉和叶鞘及从其上取得的纤维，因取自叶部，故称纤维，又因其纤维粗硬，也被称为硬质纤维。另外，在中国麻类市场中，进口麻也占了相当的比例。

4.2.1　韧皮纤维类

(1) 苎麻

别名白苎、绿苎、苎仔、线麻、紫麻等，它有许多品种，如细叶绿、芦竹青、黑皮蔸、黄壳麻等。苎麻属多年生宿根草本植物。中国较多的是白叶苎麻又称白脚麻，因其叶片正面呈绿色，而叶背长满银白色绒毛而得名。

各地栽培的优良品种有：细叶绿、芦竹青、黑皮蔸、黄壳麻、白脚麻和雅麻等。

1) 细叶绿　主要分布在湖北的阳信、大冶，安徽的青阳，江西的瑞昌等地。纤维呈绿白色，含胶量较少，单纤维支数在1 800支以上，品质较好，能纺织麻的确良。

2) 芦竹青　主要分布在湖南的沅江、汉寿和益阳等县。纤维柔软，风斑少，单纤维支数在2 000支左右，可纺织麻的确良。

3) 黑皮蔸　主要分布在广西僮族自治区的平乐、荔浦及湖南的凤凰麻区，贵州省亦有种植。纤维细软，含胶少，单纤维支数在2 200支左右，可纺织麻的确良。

4) 黄壳麻　是湖南省大庸山区的良种，纤维呈黄白色，细软，木质素含量低，单纤维支数在2 500支左右，可纺织麻的确良。

5) 白脚麻　主要分布在湖南省嘉禾、桂阳的丘陵地区，纤维呈绿色，含胶少，柔软，单纤维支数在2 400支左右，可纺织麻的确良。

6) 雅麻　是湖南省宜章地区的良种，纤维细软，呈绿色，风斑少，单纤维支数在2 400支左右，可纺织麻的确良。

苎麻经剥取其茎皮，刮青去除其表皮、青壳和脂皮，制取的韧皮，称生苎麻（原麻），再经脱胶，取得的纤维称为精干麻。

(2) 亚麻

亚麻又称鸦麻、胡麻等。它是一年生草本植物。从用途方面来看，可以分亚纤维用、油用，以及纤维和油两用类。纺织工业用的纤维用亚麻，其特点是采取细株密植，尽量使其茎秆细长，较少甚至无叉株。植物生长到半成熟时，即下部刚刚花谢结籽，而上部还在开花的时候，进行收割。这样纤维在生长的旺盛期，其细度细、木质素含量低，纤维的质量较好，适宜于纺织用途。

亚麻属于韧皮纤维，由很多单纤维组成纤维束。亚麻单纤维的形状是两端尖细的瘦长细胞，纤维截面呈扁平形，平均长度为17~20 mm，宽为50~100 μm，因长度太短，亚麻一般使用工艺纤维（纤维束）纺纱。亚麻纤维的主要特点是：热导率大，吸湿散热能力强；纤维无卷曲，纤维之间不易抱合；纤经呈直线状，故身骨硬挺，穿着时不贴身；湿强度大于干强度；纤维弹性较差，故麻布服装易皱；脱皮后的亚麻，长度、细度离散大，短绒率高。

(3) 胡麻

胡麻即是油用和油、纤维两用的亚麻。它是古代从“丝绸之路”传入中国，因此称为“胡麻”。因为是供收籽榨油之用，所以采用稀植。这样主秆粗壮而低矮，叉株众多，开花结籽也多。为使种子生长饱满，提高出油率，等到植物枯老时才收割。所制取的胡麻油可作食用、医药用、工业用等。

(4) 黄麻

又称络麻、草麻等。黄麻也是一年生草本植物，主要有两大类。第一类是圆果种黄麻，因其脱胶后所得的纤维束色泽洁白，又称白麻。第二类是长果种黄麻，因其脱胶后的纤维束呈浅棕色等，又称红麻或吐纱麻。纤维的质量好，可分裂的纤维束细度较细。盛产于孟加拉国。

(5) 洋麻

也称槿麻、印度络麻、野麻等。它是一年生草本植物，原产于非洲，后来引种到印度。

(6) 青麻

又名芙蓉麻、顷麻、白麻等。青麻为一年生草本植物，纤维性状与黄麻、洋麻类似，但是纤维束更加粗硬，表面洁白有光泽。

(7) 大麻

别名火麻、汉麻、线麻等。大麻是一年生草本植物，它是中国用作纺织纤维的最早的麻类纤维之一。

(8) 罗布麻

别名红野麻、茶棵子等。罗布麻是多年生野生植物纤维，属草本植物，有白麻和红麻两个品种。

4.2.2　叶纤维类

1) 蕉麻　芭蕉科麻蕉属，多年生宿根植物。纤维是取

自蕉麻叶鞘维管束纤维。

2）剑麻 又名西沙尔麻、龙舌兰麻等。剑麻是龙舌兰科龙舌兰属，多年生宿根植物。

3）其他叶纤维 种类较杂。主要有新西兰麻，因产于新西兰得名。另外，还有菠萝叶纤维。它是食用水果菠萝的叶子，也称为“菠萝麻”。菠萝的叶片较短、薄，纤维含量少，收取叶片与收割菠萝有矛盾。它的可纺性能与工业生产的品种不如其他韧皮纤维或叶纤维。

4.3 麻的改性

4.3.1 麻纤维的化学改性

麻纤维化学改性会有溶胀现象，即麻纤维吸收溶胀剂后，体积变大，由于分子间的内聚力减弱而变柔软。溶胀可分为有限溶胀和无限溶胀，而无限溶胀实际上就是溶解。影响溶胀的因素有溶胀剂的种类、溶胀剂的浓度、溶胀时的温度等。适度地控制溶胀可以达到麻纤维改性的目的。

用水分解碱纤维素为纤维素Ⅱ，称为水中再生。在化学改性中，溶胀是达到消晶的目的，再生则是保持消晶的效果，防止已经消晶的纤维素分子重结晶。防止重结晶的方法可以是碱浸处理后，先在含有硫酸钠、硫酸锌的硫酸溶液中再生，然后进行水洗。洗涤和再生溶剂的适当选择也可以防止重结晶。另外将再生后碱纤维素的化学基团接枝可以达到消晶的效果。

（1）麻纤维的碱法改性

碱法改性是将麻纤维经过浓碱浸渍之后，不经水洗直接置于酸浴内分解再生，因为硫酸溶液也是纤维素的溶胀剂。这样处理可以使碱纤维素直接与硫酸中和反应，由于钠离子的水化作用，不仅减缓了水分子向纤维素大分子的扩散速度，而且减缓了硫酸的扩散速度，在纤维素内部产生溶胀作用，从而降低了结晶长度，使麻纤维提高断裂伸长的同时，还可以改善麻纤维的勾强和干强。

经研究证明，碱法改性麻比丝光化麻，从纤维素Ⅰ向纤维素Ⅱ的转化率增高。由于碱法改性麻比丝光化麻双折射光学定向与结晶长度均较低，而微晶定向却较高，因此碱法改性麻比丝光化麻断裂伸长、勾强和干强都较高。碱溶液比较容易渗透到麻纤维的无定形区，而不易渗透到纤维的结晶区。因此麻纤维的断裂伸长增大，硬度下降，使麻纤维变得柔软，又能保持相当的强度。可以从表3.3-11看出苎麻改性前后光学定向、微晶定向、聚合度与准晶度的变化。

表3.3-11 苎麻改性前后光学定向、微晶定向、聚合度与准晶度

编号	处理方法	光学定向 f_0	微晶定向 f_0	聚合度	极限聚合度	结晶长度/nm
01	处理前精干麻	0.986	0.91	2 293	165	85.0
02	丝光化处理麻	0.524	0.85	1 504	105	84.0
03	干麻碱法改性	0.501	0.87	1 412	98	50.5
04	湿麻碱法改性	0.501	0.88	1 548	98	50.5

由表中数据可知，碱液较容易渗透到苎麻纤维的无定形区，而不太容易渗透到纤维的结晶区中。因此苎麻纤维的断裂伸长增大，硬度下降，使苎麻纤维变得柔软，又能保持相当的强度。碱法改性麻比丝光化麻双折射光学定向与结晶长度均较低，而微晶定向却较高，所以前者比后者断裂伸长和勾强、干强都较高。

碱法改性的工艺流程为：脱胶麻（干或湿）－浸碱－脱碱－抖松－酸浴－水洗－脱水－给油－脱水－抖松－烘干。

（2）麻纤维的液氨处理改性

液氨丝光处理工艺可以提高棉、麻（亚麻、苎麻）产品的档次和高附加值。经过液氨工艺处理的棉麻织物在弹性、手感、柔软性、尺寸稳定性、树脂整理效果及外观方面都有较大的提高。

实验证明，液氨的膨化作用使苎麻纤维的截面面积增大，细胞壁变厚，细胞腔缩小，纤维的截面呈较饱满的椭圆形。液氨不仅可以渗透到无定形区还可以达到晶面和晶区内与纤维素大分子生成氨纤维素复合物，从而破坏纤维素大分子之间的氢键网络，加剧了链段运动，使纤维素大分子的取向度下降，并使晶格发生一定的溶胀和拆散作用，导致结晶度下降。

麻纤维在液氨作用下，膨化较完全饱满，表面比较圆整、光滑，减少了光线漫反射的作用，使纤维的光泽变得较好。

（3）麻纤维的其他化学改性

1）麻的练改合一 由苎麻的碱法改性可知，苎麻的脱胶和改性分为两个阶段进行。工艺流程长，酸碱原料消耗大，成本高，不利于机械化、连续化生产。将脱胶后的湿精干麻不要给油烘干，而是直接进入碱法改性阶段。这种改性工艺被称为练改合一。

2）碱－尿素改性 浓碱与纤维素接触后，立即发生碱液浸润、扩散、膨胀等一系列物理化学作用，同时伴有醇型化合物和加成化合物的生成。碱金属离子或碱分子与纤维素大分子上的羟基结合，导致纤维素氢键的减少和分子间力的消弱。与碱金属离子相似，尿素也是一种吸湿性强、水化能力较大的有机化合物。因此，尿素可以使它周围聚集的水分子形成水化层，迫使纤维素大分子间的距离增大，改变其序态，使结晶度下降，无定形区扩张，水化层越厚，结构变化越显著。当碱液中存在微量尿素时，发生的水化作用进一步迫使已经被碱液润湿和充满的微纤间隙扩大，纤维进一步溶胀。

3）磺化改性 是指纤维素的酯化反应。碱纤维素与二硫化碳作用生成纤维素磺酸酯，利用了纤维素的醇羟基（伯、仲）的酯化反应。可以较好地改善麻纤维的疲劳强度、勾强、断裂伸长、弹性、卷曲度等。麻纤维硬条少、柔软、松散、光泽好。

4）乙酰化改性 是轻度乙酰化法。在苎麻纤维素碱消晶、溶胀而保持分离的时候引入乙酰基化学基团，可以避免纤维素的重结晶，使纤维素的接受性较高。麻纤维在浓碱溶液中浸渍之后，用酸浴中和、水洗，去除溶胀剂氢氧化钠后，容易使膨润的纤维素网状结构聚结，出现重结晶现象。轻度乙酰化是在碱纤维素于酸液中分解，刚形成水化纤维素时的溶胀状态下，在保持相互分离的纤维素链上引入乙酰基，以阻碍纤维素链的重新靠近形成氢键，从而避免了重结晶，可以继续保持碱消晶的溶胀效果。

5）烷基化改性 使用异丙醇为烷化剂，添加0.5%～1%在20%氢氧化钠溶液中，处理脱胶麻10～15 min左右，与麻纤维产生烷基化反应。麻纤维在强碱溶液中烷基化，可以大大增进其膨化能力，洗去强碱之后，烷基取代基能够阻止麻纤维已经高度膨化的退膨作用，保持消晶效果，改性效果突出。

6）苎麻的氰乙基化改性，是在纤维素大分子上引入氰基，生成纤维素醚，改变了纤维素的化学组成和化学结构，同时也伴随有纤维素的晶体结构和微细结构的变化，使结晶度、取向度降低，微晶粒尺寸变小。由于上述纤维结构的改变，使麻纤维的性能也发生了很大变化。改性后的麻纤维的拉伸断裂强度降低，断裂伸长增加，断裂比功增加，初始模量降低，勾结强度和勾结伸长率增加，在高伸长率下的弹性回复性能增加，卷曲性能与摩擦系数增加，从而提高了纤维

的可纺性能。纤维的染色性能提高，并增加了防霉、防腐性能。

4.3.2 麻纤维的阳离子改性

根据苎麻纤维分子结构高结晶和高取向度的特点，可以对其进行从纤维到染整的阳离子化改性处理。也可以在碱纤维素的中间基础上对精干麻进行阳离子化改性处理，又称为胺化改性处理，在羟基上接枝季铵盐类的带正电荷的基团，同时进一步增加卷曲、柔韧性，从而加大断裂功、减少弹性模量。另外，还可以将普通苎麻织物在染整的前处理之后增加阳离子化改性处理，为后处理的染色打下基础。

阳离子化剂分子中反应性基与苎麻纤维的反应性羟基（主要是6位上的伯羟基），在碱剂的催化作用下发生反应而以醚键结合。应用反应性季铵盐对苎麻纤维的阳离子化改性，可视为一种无色的阳离子型活性染料上染于苎麻纤维的过程。

4.4 麻的应用

1）苎麻的应用 苎麻纤维的品质是麻类作物中最优良的。纤维长而细，拉力很强，易于吸水，干燥也快，适宜制作夏天衣着等。还可与涤纶混纺，成为麻涤，做成的衣服质轻而挺括。由于苎麻纤维强韧，在水中不易腐烂，抗霉性强，可用于制造帆布、绳索、渔网、水龙带、鞋线、滤布、篷幕及其他军用品的原料等。苎麻纤维的抗张强度高，质地轻，也可作为飞机翼布和降落伞的原料。苎麻纤维富有绝缘性，可以制造各种橡胶工业的衬布、车胎内衬、电线包皮和传动皮带等。另外，苎麻的短纤维或麻绒，可以制作高级纸张，用于印制钞票及有价证券，又可制地毯、赛璐珞、人造丝或火药等。

2）亚麻的应用 亚麻纤维耐皱，伸缩性小，可用作家具饰品和夏季衣料，也可与棉或涤混纺，织成衣料布。亚麻纤维吸水之后强度增加，膨胀力大，防漏效果好，适于制造军用帐篷、炮衣、雨布和水龙带等。亚麻纤维细而坚韧，耐摩擦，导电性小，也适用于制作飞机翼布、传动皮带和电线包皮等。

另外，亚麻纤维具有高吸收性能，具有抑制微生物群落发展和建立消毒条件的能力，所以适用于优质医用纺织品生产。

3）大麻的应用 大麻经脱胶后纯纺，织成各种用途的织线、织物。大麻织物具有"挺而不硬、轻而不飘、爽而不皱"的美称，可与苎麻、亚麻相媲美。织成精美的服装布、工艺布、抽纱布等是出口创汇的重要产品。大麻纤维还可与棉、毛、丝、各种化纤混纺，织成不同性质、用途、风格的纺织品。

大麻纤维的耐热性能好，因此大麻纺织产品特别适宜作为防晒服装、太阳伞、露营帐篷、各种特殊需要的工作服和室内装饰面料等。大麻纤维韧度强，弹性大，可以纺织粗夏布、帆布，也可制作绳索和地毯等。在工业上，大麻纤维主要用来制造高级纸张、卷烟纸及钞票纸等。还可用来作鞋线和修船或管道嵌缝材料。

大麻的麻籽可榨油食用，制取油脂、植物蛋白、涂料、维生素、氨基酸等。油粕可作精饲料、高级有机肥料。中医学上以果实（称"大麻仁"）入药；麻骨可以加工纤维板等。

4）黄麻及红麻的应用 黄麻及红麻纤维在工业的用途很广，主要用于制作包装物料，如麻袋及麻绳等。经过改性处理，可以织成窗帘布、蚊帐布和台布等。黄麻及红麻纤维还可以可用来制作地毯、钢丝内芯、草席的经线以及作为造纸原料等。

5）青麻的应用 青麻纤维粗硬，耐湿力较强，不易腐烂。主要用来制造麻袋、绳索，用于防汛、渔业、交通方面以及捆扎存放时间较长的储备物资等。在青麻纤维中混入动物纤维，可作毛刷和毛笔等。

6）剑麻的应用 剑麻纤维具有坚韧、耐海水浸泡、耐摩擦的特点，主要用来制作航海、渔业和林业用的绳缆，也可以制作钢索绳芯，还可以编织布匹以及与塑料压制成硬板作为建筑材料等。也可以用来编织麻袋、帽子、网具和马具等用品。

7）蕉麻的应用 蕉麻纤维质地粗硬，非常强韧，而且耐水性强，适于制作船舶绳索，还可以编制帽子、包装用布等。

8）罗布麻的应用 罗布麻的用途非常广泛。叶子可当茶饮用，故又称茶棵子。还可用罗布麻叶制成烟。罗布麻药用价值高，可用于治高血压、心脏病的一并中草药配料。

用罗布麻织成的衣服除具有天然纤维的风格、凉爽、挺括、易洗、舒适以外，对人体还有保健功能，如稳定血压，控制气管炎和保护皮肤等作用。罗布麻具有强力高，抗腐蚀性好，纤维纤度细等特点。与棉、毛、丝、涤混纺后，可制成华达呢、哔叽、凡立丁、海军呢和罗绢等。织物产品凉爽、挺括、服用舒适，尤其是罗布麻纤维的柔软性，较其他麻类良好，其织物是较好的针织内外衣和西装面料。因此，罗布麻已经成为一种有价值的工业原料。其纺织产品已涉及到男装、女装、童装、内衣、衬衣、短袜、睡衣、休闲服装等很多方面。

另外，还可加工成装饰织物、旅游产品，如台布、沙发布等，在纺织、皮革、国防工业、航空、航海等工业部门都有很多用途。

编写：张 艳（东华大学）
陈跃华（东华大学）

第4章 人造纤维

人造纤维指以天然聚合物（如纤维素、蛋白质、淀粉等）通过物理和化学方法获得新的纤维。主要有黏胶纤维、Tencell、醋酯纤维、蛋白质纤维、聚乳酸纤维等，它对化学纤维的发展起到了奠基作用。由于其原料属于再生资源，在未来纤维的发展中仍然具有重要作用。

1 黏胶纤维

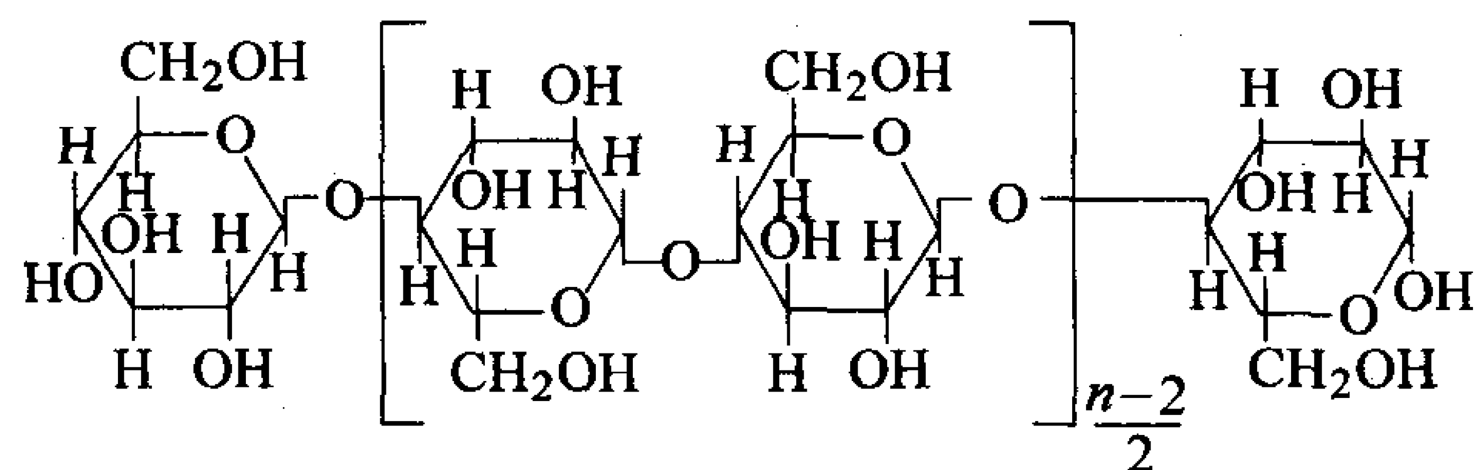
1.1 结构与性能

1.1.1 纤维素的化学结构和聚集态结构

（1）纤维素的化学结构

1）纤维素大分子的基本结构单元是 D－吡喃式葡萄糖基（即失水葡萄糖）。用测定纤维素分子量的方法测得其相对分子质量 M_r 极大，故属高分子化合物。每个纤维素大分子由 $M_r/162 = n$ 个葡萄糖基构成，其分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$。其中 n 为葡萄糖基数目，称为聚合度。n 的数值为几百至几千甚至1万以上，随纤维素的来源、制备方法和测定方法而异，故纤维素分子为极长的链分子，属线型高分子化合物。

2）纤维素大分子的葡萄糖基间的连接都是 β－苷键联接。在纤维素水解过程中会先形成一些中间产物，如纤维素四糖、纤维素三糖和纤维素二糖等，这些水解中间产物相邻两个葡萄糖基是以 β－苷键相结合而成的，故其结构式可以表示为



由于苷键的存在，使纤维素大分子对水解作用的稳定性降低。在酸或高温下与水作用，可使苷键破裂，纤维素大分子降解。β－苷键在酸中的水解速度比 α－苷键小得多，前者约为后者的1/3。

3）纤维素大分子每个基环均具有3个醇羟基。将纤维素试样（一般采用精制棉花）甲基化，然后水解为单个基本结构单元，在水解分离出的单元中，甲基化的位置相当于纤维素分子内游离羟基的位置。在此条件下得到的是2，3，6-三氧甲基 D－葡萄糖，这说明纤维素葡萄糖基环中游离羟基是处于2、3、6位，其中在 C_2、C_3 为仲醇羟基，而在 C_6 为伯醇羟基。这些羟基对纤维素的性质有决定性的影响，可以发生氧化、酯化、醚化反应，分子间形成氢键，吸水润胀以及接枝共聚等，都是与纤维素分子中存在大量羟基有关。应当指出，这些羟基的反应能力是不同的。

4）纤维素大分子的两个末端基，性质是不同的。在一端的葡萄糖基第1个碳原子上存在1个苷羟基，当葡萄糖环结构变成开链式时，该羟基即转变为醛基而具有还原性，故苷羟基具有潜在的还原性，又有隐性醛基之称。用林氏溶液或碘液可以把它氧化，根据它所消耗的裴林溶液或碘液的多少可以测定纤维素的分子量，这也就是"铜价"和"碘值"测定的基本原理，但目前此法已很少使用。

纤维素的另一端，在末端基的第4个碳原子上存在仲醇羟基，它不具有还原性。对整个纤维素大分子来说，一端存在有还原性的隐性醛基，另一端没有，故整个大分子具有极性并呈现出方向性。

（2）纤维素的聚集态结构

纤维素的聚集状态，即所谓纤维素的超分子结构，就是形成一种由结晶区和无定形区交错结合的体系，从结晶区到无定形区是逐步过渡的，无明显界限，一个纤维素分子链可以经过若干结晶区和无定形区。关于纤维素的聚集态结构，最早期的理论是微胞结构。早期的微胞结构认为纤维素分子聚集成微胞，每个微胞都有严格整齐的界面，好像转块一样堆砌起来。现代观点认为这是错误的，但是这个基础上发展而形成缨状微胞结构和缨状原纤结构理论。这是目前大多数采用的结构观点。随着高聚物结构理论的进展，纤维素又发展了折叠链结构理论。除此之外，各学派还提出了其他结构理论，如无定形性结构、次晶、缺陷晶态等。下面重点论述缨状微胞结构和缨状原纤结构。

纤维素的结构是由许多大分子形成的连续结构，在大分子致密的地方，它们平行排列，定向良好，并构成纤维素的高序部分。当致密度较小时，大分子彼此之间的结合度亦较弱，有较大的空隙部分，分子链分布也不完全平行，构成纤维素的无定形部分。纤维素结构中包含结晶部分和无定形部分，这是目前普遍承认的。由于存在这两部分，故称为二相结构。但对结晶部分和无定形部分的分布，则没有一致的观点。例如，有的认为无定形部分是围绕在结晶中心的周围；有的认为无定形部分是和结晶部分沿纤维轴向彼此周期交替隔离的。缨状微胞结构和缨状原纤结构理论，认为无定形部分是结晶部分伸出来的分子链，结晶部分和无定形部分是由分子链贯穿的，而两者没有严格界面之分；有的则认为结晶部分是由折叠链构成的等，都是二相结构理论中存在的争论问题。

缨状微胞结构理论，首先抛弃了早期微胞结构认为微胞具有严格整齐的界面的观点，而把结晶部分和无定形部分的分子链，视为具有不同侧序区域的统计分布，分子链的排列是平行的，由低序区域逐渐向较高序区域过渡。因此，大分子链可通过几个整列和非整列的区域，即形成"结晶区"和"无定形区"。上述结构形式的模型，如图3.4-1所示，这就是所谓的缨状微胞结构。由于折叠链结构的发展，赫尔又提出了修正的缨状微胞结构模型，如图3.4-2所示。

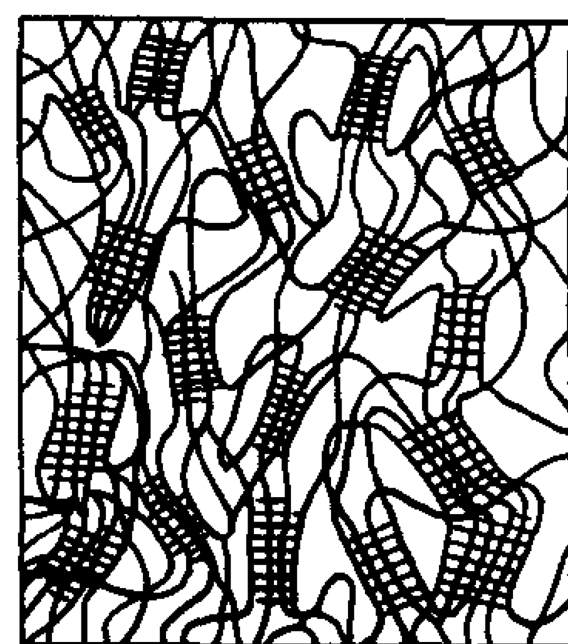


图3.4-1 纤维素的缨状微胞结构模型

在上述缨状微胞结构理论的基础上，20世纪50年代，使用电子显微镜进行研究指出，纤维具有原纤的结构。从实验观察到的原纤出发，1958年，赫尔提出缨状原纤结构模型，如图3.4-3所示。缨状微胞结构和缨状原纤结构的区别是，缨状微胞概念具有较短的结晶区，而缨状原纤概念具有

长的结晶区。原纤是纤维素结构最大的形态结构单元，由图3.4-3可以看出，原纤是长的，不完善的，可能是分叉的。晶区的构成是长链分子的小片段，长链分子依次通过结晶的原纤和通过它们中间的非结晶区。由这点看，缨状原纤结构还是接近缨状微胞结构的。应用缨状原纤结构模型可以解释天然纤维及再生纤维素纤维中的福迪生纤维、波西诺西克纤维及高湿模量黏胶纤维的力学性能。由于这些纤维都发现有原纤结构，而在普通黏胶纤维中，则很少具有原纤结构特征，因而认为缨状微胞结构可能是普通黏胶纤维的结构形式。

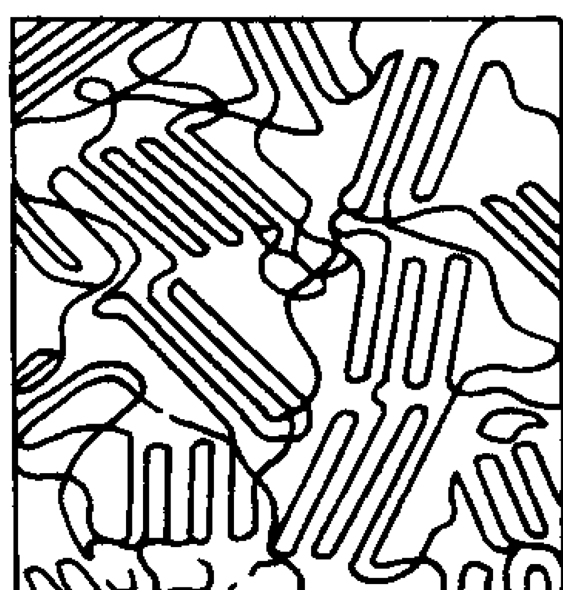


图3.4-2 修正的缨状微胞结构模型（赫尔）

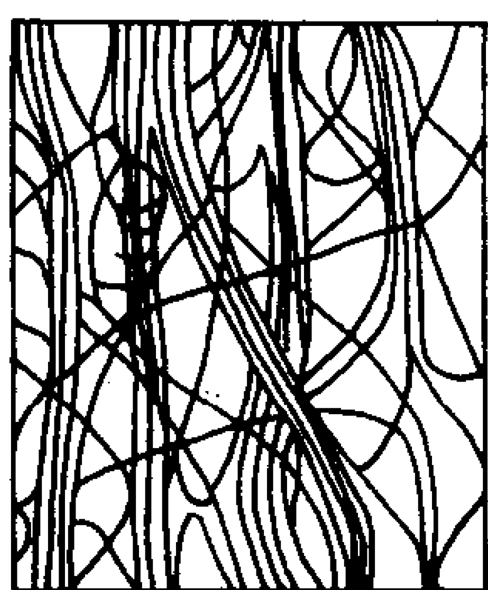


图3.4-3 纤维素的缨状原纤结构模型（赫尔）

1.1.2 纤维素的物理与化学性能

（1）纤维素的物理性能

纤维素是白色、无味、无臭的物质，不溶于水、稀酸、稀碱和一般的有机溶剂，但能溶解在浓硫酸和浓氯化锌溶液中，同时发生一定程度的分子链断裂，使聚合度降低。纤维素能很好地溶解在铜氨溶液和复合有机溶液体系中（纤维素的物理常数见表3.4-1）。

表3.4-1 纤维素的物理常数

物理常数	数值
密度（在氦中）/$g\cdot cm^{-3}$	1.54～1.58
折射率（轴向）	1.599
折射率（横向）	1.532
比热容/$J\cdot(kg\cdot k)^{-1}$	0.37
燃烧热值/$kJ\cdot mol^{-1}$	17.58
介电常数	5.7
电击穿/$kV\cdot cm^{-1}$	500

纤维素对金属离子具有交换吸附能力。纤维素中含杂质如木质素及半纤维素越多，其对金属离子的吸附能力越强。纤维素对金属离子的交换吸附能力与溶液的pH值有关，pH值越高，交换吸附能力越强。

纤维素一般具有良好的对水或其他溶液的吸附性。吸附性的强弱与纤维素的结构及毛细管作用有关。

纤维素在200℃以下热稳定性尚好；当温度高于200℃时，纤维素的表面性质发生变化，聚合度下降。影响纤维素降解的因素除温度和时间以外，水分和空气的存在亦有很大关系。

（2）纤维素的化学性质

在纤维素分子结构中，每个葡萄糖残基含有三个羟基（—OH）及一个末端醛基，在某些化学试剂的作用下，纤维素可发生一系列化学反应。

与酸反应：纤维素与酸作用时，在适当的条件下会发生酸性水解。这是由于纤维素大分子的配糖连接对酸不稳定性引起的。纤维素的酸性水解，可分为单相水解及多相水解。多相水解时，水解后的纤维素形态仍保持固态，并不溶解，这种不溶解的纤维素称为水解纤维素。水解后，纤维素聚合度降低。单相水解时，纤维素首先溶解，然后发生水解，聚合度下降。如条件剧烈，则水解的最终产物为葡萄糖。

与碱反应：纤维素与碱作用时，在适当条件下发生配糖连接碱性降解及端基的“剥皮”反应，导致纤维素的聚合度降低。纤维素与浓NaOH溶液作用，生成碱纤维素。碱纤维素是制备纤维素酯或醚的中间产物。

氧化反应：纤维素对氧化剂十分敏感。纤维素的原料受到空气、氧气、漂白剂（次氯酸盐等）之类的氧化剂作用时，纤维素分子中的部分羟基被氧化成羧基（—COOH）或醛基（—CHO），同时分子链发生断裂，聚合度降低。

纤维素的微生物降解：纤维素受微生物酶的作用后，导致纤维素大分子上的1，4-β-苷键断裂，从而使纤维素的聚合度下降，发生降解作用。

酯化反应：纤维素与各种无机酸和有机酸反应，生成各种酯化物，如硝化纤维素、醋酸纤维素、纤维素磺酸酯等。

醚化反应：纤维素与卤代烷、卤代羧酸或硫酸酯作用生成纤维素醚，比较重要的有：纤维素甲基醚、乙基醚及羧甲基纤维素（CMC）等，它们有广泛的用途。

1.1.3 纤维素的结构与性能的关系

结构与性能密切相关，它们是同一事物的两个方面，结构是内在的本质，性能是结构的反映。黏胶纤维品种很多，性能之间的差异，主要是由于结构不同而引起的。阐明结构与性能之间的关系，不仅在科学上具有重要的意义，而且对指导生产实际，制备新的纤维品种，改进纤维性能，寻找新的途径，都具有重要的实际意义。

（1）结构特性对性能的影响

1）伸直链和折叠链结构的影响　纤维中存在伸直链和折叠链，是两种尚有争论的结构理论问题。从提高纤维的强度来说，主要决定于贯穿晶区与晶区间的分子链数目和排列。贯穿于晶区与晶区间的分子链数目愈多，纤维的强度应愈高。根据前面所讲的两种理论来看，折叠链结构贯穿于晶区与晶区间的分子数目，不如伸直链结构的多，如果黏胶纤维在一般成形条件下，晶体形成了折叠链结构，则不利于强度的提高。

2）超分子结构特性的影响　纤维的超分子结构对纤维的物理力学性能的影响特别重要。纤维超分子结构特性，一般用结晶度、取向度、晶区大小、侧序及其分布等参数表征。

① 结晶度　一般说来，随着纤维结晶度的提高，纤维的强度、弹性模量、硬性、脆性及密度也增大，而伸度、勾强、吸水性、膨润性、染料吸收性等下降。

② 取向度　纤维的取向度对纤维的物理力学性能影响很大，尤其是对断裂强度、断裂伸度和弹性模量影响很大。特别是非晶区的取向度对纤维的断裂强度和染色性影响很大，因为纤维的断裂往往发生在非晶区。所以，提高纤维的强度，要注意非晶区纤维素分子链的取向。

3）分子量及形态单元长度的影响　任何纤维要保持有强度，必须有一个低限的分子量，天然纤维素纤维当水解或氧化使其失去强度时，其低限为300～500，再生纤维素纤维

低限为100～150。聚合度与强度的关系，据一系列的研究结果证明，聚合度的倒数与强度之间存在线性关系。

（2）综合结构参数与性能的关系

黏胶纤维的物理力学性能与分子和结构特性之间的关系，有以下的结果。

1）断裂强度　再生纤维的强度与分子链长度及其形成结构网的基本晶体长度有关，也与结晶度、取向度有关。纤维的强度与这些参数的乘积之间，存在着具有高度统计意义的线性关系；再生纤维的湿态强度下降，是由于润胀效应的结果，使取向度降低。

2）断裂伸度　纤维在干态下的断裂伸度主要依赖于纤维的取向度。

3）湿模量　纤维的湿模量与纤维的应力－应变行为有关。

4）保水率　再生纤维素纤维的保水率用标准离心机测定。它表明与结晶指数和取向因子平方乘积倒数的平方根有线性关系。

5）吸湿性　再生纤维素纤维的吸湿性（在标准大气下）与纤维的晶体大小和结晶度、无定形含量或可及度有关。

6）碱溶性　再生纤维素纤维的碱溶性相似于解释保水率的结构参数来说明，主要与结晶指数和取向因子平方乘积的倒数有关。

综上所述，纤维的性能与结构参数之间的综合关系，比一般定性的了解有不进一步阐明。因此，为了得到高性能的黏胶纤维，必须进一步深入研究结构与性能之间的关系，以便从各个生产环节为建立良好的微细结构创造条件。

1.2　品种

黏胶纤维的品种按照用途可分为纺织与工业两大类。其中用于纺织纤维可分为长丝、短纤维两类。长丝按其外观可分为有光、无光、半无光、纺前着色丝等多种；短纤维可分为普通型纤维、高性能纤维、特种纤维等几大类。其中普通型纤维又可分为棉型黏胶纤维和毛型黏胶纤维，棉型黏胶纤维又称为人造棉。

黏胶纤维的优点是吸湿性能较高，在标准状态下回潮率为12%～14%，手感柔软，悬垂性好、穿着舒适，染色性能优良，可采用直接、活性等染料常温常压染色，印花通常采用以直接染料为主的工艺。为提高色牢度和鲜艳度，可采用活性染料印花工艺，彩色涂料直接印花较少采用，仅采用白色涂料。同时，织成的织物外观光泽好。

黏胶纤维的缺点是：被水浸湿后，强力显著降低，只有干燥时强力的二分之一多一点，所以，其洗涤时不能强烈搓洗，服用的寿命短；织物的缩水率大，尺寸稳定性差；弹性差，易变形，穿着时容易产生褶皱，衣服的肘和膝盖部位会发生局部拱隆。

1.2.1　普通黏胶纤维

黏胶短纤维的生产已有几十年历史，早在1921年黏胶短纤维厂就已经在德国建立。这种将连续状长丝束切成各种不同需要长度的短纤维，可以代替棉花或羊毛供纺织加工使用。由于黏胶短纤维的生产能力大、制造成本低、纺丝用途广泛，因此产量增长很快，目前已超过黏胶长丝产量的2倍，成为人造纤维中的一个大类。

普通黏胶短纤维与棉纤维相比，具有许多优越的性能，例如：高的吸湿性，优良的染色性，抗静电性，制成的织物穿着舒适等。但还存在着一些严重缺点，主要是黏胶纤维湿态强度比较低，伸长大，耐碱性差，织物尺寸不稳定和容易变形，因而限制了更广泛的应用。

黏胶短纤维的特性和加工要求如下。

1）黏胶短纤维的化学和物理性能非常接近于棉花，它具有纤维素纤维所特有的优良吸湿性能。常温下，当空气的相对湿度为65%时，回潮可高达13%，而天然棉纤维仅为8.5%，是化学纤维中吸湿率最高的一种，所以用黏胶短纤维加工的织物穿着特别舒适。在纺织加工中，不易引起静电的积聚，因此与合成纤维混纺可以改善混纺纤维的可纺性，利于纺织加工。

2）具有良好的染色性能，可用多种染料染成各种色泽鲜艳的颜色，与合成纤维混纺可以增加混纺织物的得色量。黏胶短纤维除纯纺以外，主要用于与其他纤维混纺，在染色均匀性方面不像人造丝那样有严格要求，因为它可以通过均匀的混合取得良好的效果。在与合成纤维混纺或交织时，还可以通过纤维对染料不同的亲和能力，制得染色风格特殊的织物。

3）要有较高的强度，使之能承受纺织加工时各种力的作用。并具有一定的伸长，当两种以上纤维混纺时，要求伸长相近，这样才能充分发挥各自的作用。

4）黏胶短纤维要根据不同用途和纺织设备条件切成规定的长度。棉型纤维要求长度均一，对超长部分纤维有严格规定，因此对切断加工的要求很高。因为超长纤维会对纺织加工中的梳理和牵引带来障碍，影响成纱质量。相反，对毛型纤维来说，长度的一致性就不那么重要了，常常要求专门加工成不等长度，用几种不同长度的纤维进行混合，供毛纺加工使用。

5）黏胶短纤维，尤其是毛型短纤维，要求有一定的卷曲。因为卷曲可以赋予纤维抱合力，使纤维的成纱强力提高。同时卷曲能使纱线具有较大的容积，可增加织物的覆盖能力和保暖性能。采用特殊加工方法获得的永久性卷曲黏胶短纤维，在干态下的卷曲度有较大的稳定性。

6）黏胶短纤维要求有较好的开松效果。由于短纤维的纺丝孔数较多，丝束较粗，经强烈拉伸切断后，在散纤维状处理过程中，特别是在加工纤度较高、长度较长的纤维时，常易引起单纤维之间的扭结。扭结会带来纤维的回潮不均，造成湿块，在纺织加工中不但疏理困难，增加短绒，而且在纱线上会形成纤维的扭结粒子（棉结），影响布面外观。因此，在短纤维的后处理过程中，应尽量避免纤维间的相互缠绕；提高纤维层的均匀性；防止不合理的输送方式；合理选择油剂；加强开松效果。

黏胶长丝是世界上工业化最早的化纤品种之一，自从1903年英国考陶尔兹公司将黏胶长丝工业化以来，至今已有约九十年的历史了。黏胶长丝由于其优良的使用性能和加工性能已广泛应用于纺织工业的各部门。然而，由于其品种比较单一，导致开发的产品不多。在过去的十余年中，由于它的品种花色不多，加之涤纶、锦纶等其他化纤产品的剧烈竞争，在国内市场曾一度几起几落，严重地影响了市场占有率。有鉴于此，加强对黏胶长丝产品的开发，引导市场消费，对于巩固黏胶长丝在化纤工业中的地位，提高经济效益，有着十分重要的意义。

从国产黏胶长丝问世开始，它的用途主要是用于织造高档服装的衣里——美丽绸，以及部分取代天然蚕丝（纯织或与蚕丝交织）用于织造装饰用丝绒和其他用于秋冬服装的中厚类缎类织物、被面等。因此，我国五家最早生产黏胶长丝的厂家其主要生产品种一直是133dtex（120d）有光黏胶长丝。这种单一的品种状况一直延续到20世纪80年代中期。

从20世纪80年代中期开始随着我国改革开放的不断深入和纺织工业外向型经济的不断发展，原有青一色的13-3dtex有光长丝产品已满足不了纺织品市场不断增长的需求，保定、丹东、新乡、杭州等几个老厂先后开始开发新的黏胶长丝品种。到目前为止，国内黏胶长丝生产企业已有“无光”、“有光”、“有色”、“粗旦”等八九个投入大生产的新品

种（不含小批量试验性品种）。其主要用途，也由单纯的服装和床上用品向服装、床上用品、室内装饰等多种用途方向发展（见表 3.4-2）。

表 3.4-2 目前我国黏胶长丝的主要品种及其用途

产品名称	规格	用途
有光黏胶长丝	133dtex	美丽绸、乔其绒、金丝绒、各种缎类、各种人造丝被面
无光黏胶长丝	133dtex	富春纺、针织汗衫、T恤系列服装
有光黏胶长丝	167dtex	装饰锦（多数用作窗帘布）、擦澡巾
有光黏胶长丝	278dtex	装饰布、时装面料
有光黏胶长丝	333dtex	佛光缎、装饰织物、服装面料
有光黏胶长丝	500dtex	装饰织物、服装面料

国外一些黏胶长丝生产比较发达的国家，例如前苏联、日本、德国以及前南斯拉夫，其黏胶长丝的品种规格都比较齐全。其特点是：以纤度分，不仅有 133dtex 的中旦丝，而且有细至 67dtex 的细旦丝和粗至 667dtex 的粗旦丝；以纤维的光泽分，不但生产有光丝和无光丝，而且有半光丝、有色有光丝和有色无光丝。同一品种的黏胶长丝，为适应用户的不同需求，具有不同的单丝捻数。例如，同样是 133dtex 的复丝，就有 24 孔、40 孔和 48 孔三种不同单丝孔数的规格。不仅品种繁多，而且规格齐全。

1.2.2 富强纤维

富强纤维是我国商品的名称，在日本称为虎木棉，国际波里诺西克协会（AIP）命名为波里诺西克（Polynosic）纤维。并规定了符合下列指标的才能称为波里诺西克纤维。

1）未处理纤维润湿时，于 0.44 dN/tex 负荷下延伸度在 4%以下；在 20℃下，经质量分数为 5%的 NaOH 溶液处理后，纤维润湿时，于 0.44 dN/tex 负荷下的延伸度在 8%以下。

2）用质量分数为 5%的 NaOH 溶液处理后，纤维润湿时的断裂强度在 1.76 dN/tex 以上。

3）打结强度在 0.40 dN/tex 以上。

4）纤维聚合度在 450 以上。

富强纤维的性能较普通黏胶纤维更接近于棉纤维，其主要性能见表 3.4-3。

表 3.4-3 富强纤维与普通黏胶短纤维及棉纤维的性能比较

项目	富强纤维	普通黏胶纤维	棉纤维
干强/cN·den⁻¹	3.1~5.0	2.2~3.0	2.4~4.0
湿强/cN·den⁻¹	2.4~3.5	1.4~1.8	2.6~4.2
湿强/干强/%	70~80	50~60	1.05~1.15
干伸/%	9~12	15~22	7~12
湿伸/%	10~16	20~30	9~14
经 5% NaOH 溶液处理后的湿强	2.0~3.0	1.0左右	3.4左右
经 7% NaOH 溶液处理后的微纤结构	无影响	被破坏	无影响
弹性恢复率/%	96	65	95
模量①/cN·den⁻¹	10~30	2~6	7~16
0.5 cN/den 负荷下的伸长/%	3.0	11	3.5
水中溶胀度/%	55~75	90~115	35~45

① 在湿态下纤维伸长 5%时的负荷。

由表 3.4-3 可知，富强纤维在性能上具有以下特点。

1）干湿强高。干强可与棉花媲美，大大高于普通黏胶短纤维。

2）耐碱性能好。能够像棉纤维一样经受丝光处理。

3）形态稳定。具有高的弹性恢复率及湿模量很低的负荷伸长。

4）具有高的湿、干强比及较低的水中溶胀度。

由于以上这些特点，富强纤维织物较普通黏胶短纤维织物耐穿、耐洗、耐褶皱。成衣尺寸稳定性好，在湿态时的变形收缩也小。

造成富强纤维与普通黏胶短纤维性能差异的原因取决于它们的结构差异，见表 3.4-4。

表 3.4-4 富强纤维与普通黏胶短纤维的结构差异

项目	普通黏胶短纤维	富强纤维
横截面	皮芯结构，呈锯齿形	全芯结构，呈圆形
聚合度	300~400	500~600
微细结构	原纤结构无或少	有原纤结构
结晶度/%	30	44
晶区长度/DP	80	110~130
晶区厚度/nm	5.0~7.0	8.0~10.0
定向度/%	70~80	80~90
羟基可及度/%	65	50

由表 3.4-4 可知，富强纤维的结构特点是横截面为全芯圆形，聚合度较高，并由原纤维聚合体结构组成，其结晶度及定向度都较高，且结晶粒子的尺寸粗大，羟基可及度也小。为提高富强纤维的性能，已有如下的改进品种：

1）抗“原纤化”的富强纤维　富强纤维是由许多与纤维轴平行排列的原纤维聚合体组成的，纤维表面呈现许多缺陷，横向内聚力低，当纤维在湿态下反复洗涤时，原纤维容易向外伸出而逐渐剥离，称为“原纤化”。“原纤化”使纤维产生毛羽、发脆，耐磨性及染色鲜艳度也下降。

为了克服纤维的脆性及“原纤化”现象，大多在纺丝阶段或塑化前后采取一些工艺措施。例如先让纤维束经过弱碱性的盐浴松弛，然后进入塑化浴。此时，纤维还保留一定的残余酯化度，纤维内部的残余碱性尚能发挥有效的膨润作用，从而使在拉伸中高度取向的纤维素大分子得到适当的缓和，非晶区部分得到松弛，使原纤维与纤维轴成一定的角度排列，形成网状结构。这样即可大大改善纤维的抗弯曲性及“原纤化”现象。

2）卷曲富强纤维　为了进一步改善富强纤维的纺织加工性能和织物的服用性能，被称为“卷曲富强纤维”的品种在国外已有发展。它具有高强度、高深度及高的卷曲性能，并且有良好的耐碱性、耐弯曲磨损性及抗“原纤化”性。

卷曲富强纤维是采用高 γ 值的黏胶，在含有少量甲醛的凝固浴中缓慢再生，并进行高度抽伸，然后在热抽伸浴中继续抽伸至总抽伸率为300%以上，导入冷却浴中使丝束高度膨润，并抑制其分解再生。最后，将切断的丝束投入高温卷曲浴中，由于纤维内部急剧分解的 CS_2 气体冲破表皮，形成特异的表面形态，并在高温中收缩，从而使纤维获得卷曲。

1.2.3　高湿模量纤维

湿模量高于棉纤维的黏胶纤维，称为高湿模量纤维，其湿模量约在8.83 cN/dtex以上。因富强纤维具有很高的湿模量，因此属于高湿模量纤维。在欧洲，把富强纤维和高湿模量纤维统称为莫代尔（Modal）纤维，国际上对莫代尔纤维的要求是：纤维能承受2.2 cN/dtex的负荷，并且在此负荷下伸长要小于15%。通常高湿模量纤维是指在黏胶中使用变性剂为特征的短纤维，简称为HWM纤维。

高湿模量纤维除保持了普通黏胶纤维的高吸湿性及易染性外，还具有干、湿强高、伸长低和湿模量高等特点。但在伸度、湿强、耐碱性方面不如富强纤维那样更接近棉纤维，其湿模量也较富强纤维低。高湿模量纤维不会发生“原纤化”现象，且具有较好的韧度及耐磨性。由于它的勾强、伸长、卷曲等性能较好，故易于纺丝加工。表3.4-5列出了高湿模量黏胶纤维的主要性能。

表3.4-5　高湿模量黏胶纤维的主要性能

项目	指标	项目	指标
干强/$cN \cdot dtex^{-1}$	3.35～4.06	勾强/$cN \cdot dtex^{-1}$	0.62～2.65
湿强/$cN \cdot dtex^{-1}$	2.30～3.00	湿模量/$cN \cdot dtex^{-1}$	8.83～17.66
干伸/%	17～21	5% NaOH处理后的湿强/(cN/dtex)	1.32～1.77
湿伸/%	19～23		

高湿模量纤维的结构特点如下。

① 横截面为圆形或近似圆形，有皮芯结构，皮层的比例比普通黏胶纤维高，皮芯分界不甚明显。

② 纤维的平均聚合度介于普通黏胶短纤维与富强纤维之间，约在450～550之间。

③ 具有稠密的波形起伏的原纤维聚合体结构。

④ 纤维结晶度在41%左右，晶体长度约为85 DP，晶区厚度为7.0～10.0 nm，纤维定向度为75%～80%，羟基可及度约为60%。这些数值，都处于普通黏胶纤维和富强纤维之间。

高湿模量纤维的生产工艺特点，是采用加入多种变形剂的高碱比黏胶，于高锌凝固浴中纺丝成形，基本上与帘子线工艺相近。

1.2.4　永久卷曲黏胶短纤维

不经特殊卷曲处理的普通黏胶短纤维也具有一定的波形，但它与卷曲纤维相比，其波形的大小、个数和稳定性显然不同，这是因为纤维截面的对称性程度的差异造成的。

卷曲黏胶纤维在含水量增加的同时，施加一定的张力，卷曲有消退的倾向，只有在干态下卷曲才能保持相对的稳定，这是一般纤维素纤维的一种共同特性。

卷曲黏胶短纤维是一种仿羊毛的纤维，因此常用于纯纺或与羊毛、棉、腈纶等合成纤维混纺，既可改变纤维的纺织加工性能，又能改善织物风格。而被誉为第三代黏胶纤维的高湿模量卷曲纤维，微小的卷曲使织成的织物具有丰满的手感，良好的覆盖性和耐褶皱性。卷曲黏胶纤维适于制造膨体织物、外衣料、室内装修、毛巾、毡毯、棉絮及不织布等。

黏胶短纤维不采取机械挤压的方法来获得卷曲，因为这种卷曲在纺纱过程中极易失去。永久卷曲黏胶短纤维是由化学卷曲法得到的，基本原理是在纺丝中使纤维形成不对称的横截面。在特殊的成形条件下，凝固浴沿黏胶细流呈径向流动，使在细流两侧的酸浴浓度不同，一侧浓度较高，所形成的黏胶细流皮层较厚；而在另一侧浓度较低，所形成的皮层较薄，从而形成具有不对称横截面的纤维。当纤维经受拉伸作用时，由于应力分布不均匀，使薄侧皮层破裂，而形成不对称结构。然后给纤维以松弛或膨化，使纤维因发生不均匀的收缩而产生三维空间的永久自由卷曲。

此外，还可以利用两种不同性能的黏胶溶液在同一个喷丝孔内复合喷出。由于两种组分的凝固能力不同，所以形成的纤维在结构上亦产生差异，拉伸后收缩效果不同，由此形成卷曲。卷曲黏胶短纤维的横截面形状及其成形条件见表3.4-6。

表3.4-6　卷曲黏胶纤维的横截面种类及其成形条件

截面特点	截面形状	形成条件
破裂皮层		黏胶在含有少量锌的凝固浴中成形时，凝固浴中硫酸浓度低而硫酸钠含量高
锯齿形不对称		在高锌凝固浴中，使凝固浴向刚成形纤维的一边冲击
厚薄皮层		从特殊的喷丝孔中同时流出不同熟成度的两种黏胶，嫩胶形成皮层，老胶形成芯层

制造高湿模量卷曲黏胶短纤维的工艺特点与不同卷曲黏胶短纤维类似，要求黏胶嫩，酸浓度较低，硫酸钠含量较高，浴温稍高，二浴拉伸倍数较大。

1.2.5　新型纺丝方法的纤维素纤维

Lyocell是以纤维素浆粕直接溶于有机溶剂 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物（*N*-Methyl-Morphoine-*N*-Oxide，NMMO）纺制而成的新型纤维素纤维。Lyocell这一属名是国际人造丝及合成纤维标准化局（BISEA）于1989年确认，并经国际标准化组织（ISO）批准，归类于纤维素纤维中，它与铜氨纤维、高湿模量黏胶纤维（HWM）、普通黏胶纤维、二醋酯纤维和三醋酯纤维一道，统称为纤维素纤维的六大类品种。

以NMMO为溶剂纺制纤维素纤维，首先于20世纪70年代由美国ENKA公司研究开发，80年代由英国Courtaulds公司进行半工业化中试，1992年在美国建厂生产。目前生产这类纤维的国家主要是西欧和美国。主要产品商标有Courtaulds公司的Tencel（坦赛尔），包括有光短纤维和工业用短纤维；奥地利Lenzing公司的Lenzing Lyocell（兰精里奥赛尔），为短纤维；德国Thuringian纺织与塑料研究所的Alceru（阿努斯路），为有光短纤维。此外，日本、中国等许多国家亦致力于开发这类纤维。1987年，Lyocell的世界总产量超过80kt，2002年其生产能力达160kt。

与传统的黏胶纤维相比，Lyocell具有三个显著的优点。

1）生产原料及生产过程对环境没有或很少污染。Lyocell生产采用的溶剂NMMO是一种氨基氧化物，对人体和环境生物几乎没有毒性。据研究，NMMO对食物链中的几种生物（如藻类、细菌、小龙虾、鱼、老鼠等）的毒性比酒精还低。而纤维的生产又是在较完善的密闭和循环过程中进行，

NMMO 的回收容易，废水、废气的排放最少；而黏胶纤维采用 CS_2、$ZnSO_4$ 及反应生成的多硫化物对人体和生物具有较大的毒性，所用的化工料（如 H_2SO_4、NaOH 等）及其反应生成物随着大量废水、废气和废渣排放，污染周围环境。虽然黏胶纤维的三废处理和环保问题，从技术上已经解决，但在经济上要增加大量投人，操作费用大，使生产成本增高。

2）生产过程简单。采用 NMMO 溶剂，直接溶解纤维素，制成纺丝溶液，避免了黏胶原液生产中的多段化学反应过程，减少了生产设备，降低了能耗，提高了生产效率。

3）具有优良的性能。Lyocell 除能保持纤维素纤维的优点外，其物理力学性能和综合性能还优于黏胶纤维，部分性能优于棉纤维。

Lyocell 是一类新型的纤维素纤维，它改革了黏胶生产体系，在纤维性能以及生产环境保护等方面都有重大突破，是一类很有发展前途的纤维品种。

1）纤维结构

① 宏观形态结构　Lyocell 纤维的横截面为椭圆形或圆形，末发现有明显的皮－芯结构；纵面一般较规整、光滑。亦发现有不太规整的，像棉，有不明显的近似于45°的缠绕纹理。

② 分子聚集态结构　通过广角 X 射线衍射，对 Lyocell（其中的 Tencel）、富强纤维（polynosic）、高湿模量黏胶纤维（HWM）和普通黏胶纤维（viscose）进行测定，发现 Lyocell 与其他三种纤维一样，具有纤维素Ⅱ的结晶结构，且其结晶度（47%）和结晶取向因子（0.94）分别低于和高于富强纤维而远大于高湿模量黏胶纤维和普通黏胶纤维；其双折射率 Δn（0.040）高于其他三种纤维（见表 3.4-7）。说明 Lyocell 纤维具有较高的结晶和很高的分子取向性。

表 3.4-7　Lyocell 与几种纤维的结构参数

性能指标	指标值			
	Lyocell	富强纤维	高湿模量纤维	普通黏胶
结晶度/%	47	50	31	30
结晶取向因子	0.94	0.91	0.87	0.82
结晶宽度/mm	3.3	3.4	3.0	3.0
双折射率 Δn	0.040	0.036	0.024	0.024
干态侧周期/nm	4.5	4.5	4.0	4.0
湿态侧周期/nm	10.4	8.8	7.4	8.0
长周期/nm	19.0	17.2	15.8	13.6

③ 原纤结构　Lyocell 与其他三种纤维都具有原纤结构，由纤维素Ⅱ微晶组合成微原纤，再进一步组成原纤。但是，四种纤维的原纤尺寸及排列情况差异较大。将四种纤维用 $ZnCl_2$ 溶液溶胀和超声波处理，发现 Lyocell 的原纤分离显著，原纤化倾向最大。测定结果表明，Lyocell 的结晶最长（长周期为 19.0 nm），微原纤薄而细，原纤排列平行、规整；由于其湿态侧周期（10.4 nm）比干态侧周期（4.5 nm）增大一倍多，故有极容易侧向分离的倾向。普通黏胶纤维、高湿模量黏胶纤维的原纤维短而厚实，不易分散，原纤化倾向较小。

2）Lyocell 纤维的性能　Lyocell 纤维的强度高，尤其是湿强度和湿模最高，延伸度适中，其湿强与干强比值高达 80%～85%，远高于普通黏胶纤维（50%，见表 3.4-7）。由 *S-S* 曲线可知（见图 3.4-4），Lyocell 纤维的性能相当于或优于棉，是唯一一种湿强高于棉的再生纤维素纤维。

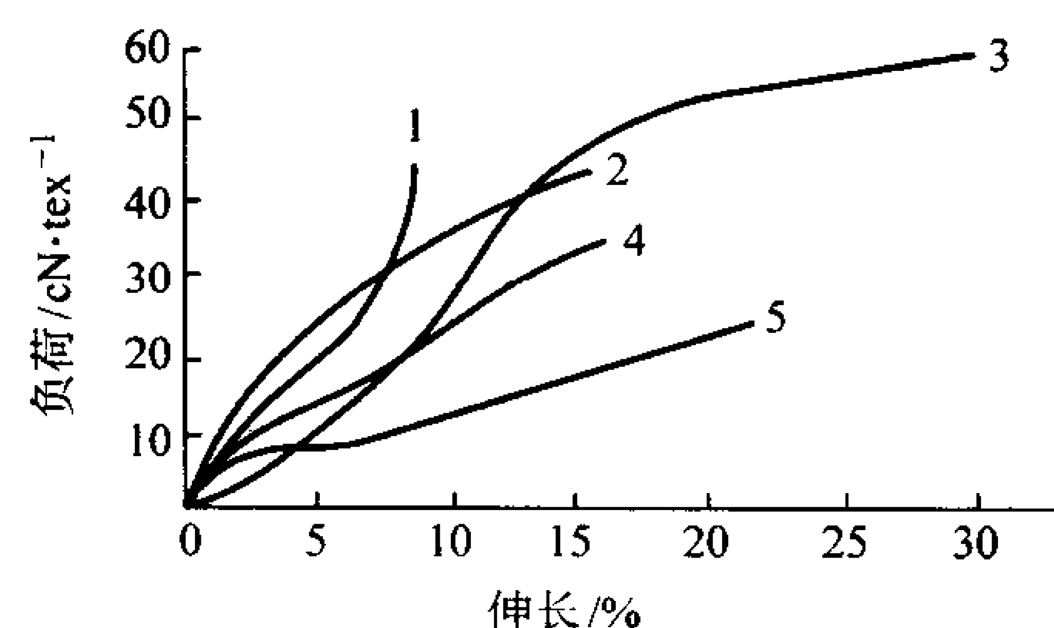


图 3.4-4　几种纤维的负荷－伸长曲线

1—Tencel；2—棉；3—涤纶；4—HWM；5—普通黏胶纤维

服用性能：Lyocell 纤维和织物具有优良的染色性，手感丰满柔软，吸湿性、透气性好，穿着舒适，缩水率低，尺寸稳定，挺括性、悬垂性良好，其综合服用性能相当于甚至在某些方面优于棉。Lyocell 纤维容易原纤化，产生细小微纤，曾给织物加工带来一定困难，影响织物外观。现在，通过调整纤维成形工艺，原纤化问题已得到控制。不过，从另一角度考虑，纤维的原纤化特性又是一种可利用的优点，因为原纤化可使微纤牢固地接触到主纤维中，使纱线增加强度、完整性、不透明性和吸收性。更可利用其原纤化特性加工各种不同风格的绒毛织物、非织造织物和纸张、滤材等。

3）Lyocell 的用途

① 服用和装饰用　Lyocell 是一类优良的服用和装饰用纤维，适于纯纺，又适于混纺，其纯纺织物吸水、透气、易染色，具有牢度高、尺寸稳定、挺括等特点，适合制作内衣、外衣及各种服装和装饰织物；它又适合与棉、毛、丝混纺，尤其适于与涤纶，锦纶、丙纶、腈纶等合成纤维混纺。用 65% Lyocell 与 35% 棉混纺制得的牛仔服，穿着舒适，排除了纯棉织物的硬板性；与各种合成纤维的混纺织物，大大改善了合纤织物的穿着舒适性、卫生性和染色性，通过针织、机织，制成各种不同风格的衣料和饰物；利用 Lyocell 的原纤化特性，通过特殊的处理（如碾磨起绒等）可制得具有特殊风格的绒毛织物（如桃皮绒、仿麂皮织物）。

② 其他方面的用途　Lyocell 具有高强、高模量特性，适于制作缝纫线、防护服、帘子线、传动带、帐篷等；起绒织物适于做人造革垫布、洗洁布；特种高强度纸、非织造布，以加工成各种衬里、隔膜、滤布以及可生物降解的一次性卫生用品。

Lyocell 是一类新型的纤维品种，随着其加工产品的不断开发，其用途将不断扩大。

1.3　改性

1.3.1　高性能黏胶纤维

除不断改善和提高黏胶制造技术外，不断提高纤维性能，并使其具有某种功能，是发展黏胶纤维的另一方面。功能性纤维及纺织品已成为 2000 年以后纺织品市场的主流，日本和美国的功能性纺织品已占全部纺织品的 39% 和 28%。我国产业用纺织品将由现在的 10% 扩大到 20%。目前已开发的功能性黏胶纤维品种有：抗菌、防臭、安全卫生、抗 X 射线、抗紫外线、超细、极粗、中空、扁平、异形、高卷曲、蓬松、防缩缓冲、抗静电、导电阻燃、选择性分离、吸附离子交换等。高性能纤维一般可通过改变工艺参数和成形条件来获得。目前开发出的品种有以下几种。

1）改变截面的差别化纤维　中空黏胶短纤 Viloft（以下称中空短纤）是改变纤维截面结构的一种。已经开发生产的既有短纤也有长丝，但短纤居多。该纤维是在黏胶中加入一种如 Na_2CO_3 的药剂，经酸浴接触后，能释放出如 CO_2 气体的黏胶进行纺丝。经改变气体释出剂的加入量，可纺出厚壁

或薄壁纤维。厚壁纤维的空腔在干燥时总是畅通的中空型，它用于针织或机织，织物均具有特殊手感。

在黏胶中增加释出剂用量所得的薄壁纤维，干燥时即破裂成具有一定厚度并可自身黏合成网膜的扁平纤维，并用于非织造布的生产。

中空黏胶短纤的干湿强度与普通短纤相比略好些，勾强也略优于普通短纤。尤其是湿伸长显著低，表明湿模量优于普通黏纤。由于纤维截面呈中空形，故其吸水率优异，纤维密度也小于普通短纤（1.50 g/cm^3）。

综括中空纤维的物性特点，与普通短纤维相比，具有更高的亲水性、膨松性、保暖性、覆盖性，较好的湿模量以及织物的尺寸稳定性，可同棉、毛、涤纶等混纺。自1976年投产以来，产量逐增。据报道，至1990年3月，世界中空短纤生产能力高达15.5万吨，主要是美国和加拿大的考陶尔兹公司生产能力最大，可以预测这种纤维具有一定的发展前景。

2）黏胶变形复丝　俄罗斯通过加捻、热定形和解捻制备变形黏胶复丝 Oriolan 的技术已获得成功，可用于地毯、纺织服饰和家具装饰布等方面。

3）超细旦黏胶纤维　超细旦黏胶纤维作为一种新颖的再生纤维素纤维，已经在国内纺织业得到了广泛的应用。该纤维细度细，比表面积大，抗弯刚度小，吸湿透气性好，手感柔软，光泽柔和细腻，表面光滑，密度小，纤维弯曲阻力和绝对强度小，用其加工制作的织物具有品质优良、质地轻薄等优点。经染整加工处理后的面料以色泽柔和、悬垂性优良、质地华贵典雅、丝绸般的风格、富有弹性而深受消费者的青睐。

4）中空黏胶纤维和充气中空黏胶纤维　早期的中空黏胶纤维为低强度粗旦纤维，主要用于编织草帽、造纸中的纸张增强剂及分离膜（如人工肾）等。近些年来已能制造高强度的细旦中空短纤维，相对密度仅为1.15，具有良好的保暖性、吸湿性、蓬松性、覆盖性及吸色性。其织物虽经多次洗涤，在干燥后仍能保持中空。它可以与棉或涤纶混纺，用于制作运动服、厚绒布、充毛皮织物、毛巾、非织造织物及医疗卫生用品。此外，还有一种多截面的具有与棉相似的扭转结构的黏胶短纤维。这种纤维属于低侧序的分子结构，具有大的中空截面积，在湿态时凹陷的管道会松开，所以有很强的吸水性，其蓬松性也极好。并且，无论是干态或湿态，都有相似于棉的手感。这种纤维可以纯纺，也可以与涤纶或棉花混纺，用于织造毛巾、衬衫、床单、外科止血棉塞及包扎布、干法成网不织布等。

中空黏胶纤维是采用特殊的喷丝头纺制的。在黏胶中添加一定的致孔剂使中空纤维壁上形成大量微孔，这种中空纤维可以制成人工透析器及血浆分离器。目前，用铜氨溶液法及新溶剂法纺制的这类中空纤维较多，而以黏胶法纺制的较少。

充气中空黏胶纤维的纺制是在黏胶中加入碳酸钠或碳酸氢钠，在纺丝时受硫酸作用分解出大量的 CO_2 气体，形成充气中空纤维。它的保暖性、吸湿性、蓬松性好，在民用纺织品等方面有广泛的用途。

5）有色黏胶短纤　这种短纤也属于差别化纤维之一。目前在生产中，按照用户对颜色的不同要求，均采用纺前注射法，将可溶性颜料（染料）色浆注入黏胶中进行纺丝从而制成有色粘胶短纤。

该法的特点是，染色均一、质量稳定、易换色、色谱广。这不仅对化纤厂和纺织厂均有明显的经济效益，而且会降低印染厂的公害程度。特别是普通白色短纤，由于纺丝浴组成和牵伸浴等有关条件的控制因素，导致纤维截面皮芯结构、纤度偏差大小不同，都会使织物后染均一性变差。而有色黏胶短纤不受上述因素影响，染色均一。

6）超细莫代尔纤维　莫代尔纤维（modal）是改进的黏胶纤维，它具有更高的聚合度，纤维的耐用性（如强度、湿模量、尺寸稳定性、抗碱性）因此提高。

超细莫代尔的细度为1.0～0.3dtex，它与普通纤维的区别在于高韧度和均匀的短纤长度，以及高纯度。与其他纤维，特别是棉、真丝、麻、聚酯纤维、聚丙烯腈纤维和聚酰胺纤维一起使用会体现出较好的服用性能。

该纤维白度高，因此它的练漂和后整理成本较低。它具有良好的染料吸附性能，确保了纤维均匀的染色和明亮的印花效果。有光型纤维的织物具有真丝般的光泽，外观超过丝光棉。更大的吸湿量、更快的吸湿速度以及优良的散湿性能，光滑的纤维表面可防止灰尘和残余洗涤剂的黏附。在数次洗涤后，织物仍保留着柔软的特性，并且保持鲜艳的色泽。纤维满足 Eco-Tex100 标准的要求，对生理无害并且可以生物降解，对与身体直接接触的纺织品而言，它具有特别的优势。

超细莫代尔纤维在纬编及经编方面都具有广泛的应用前景。采用该纤维生产的服装、睡衣、运动服、休闲服以及蕾丝等都具有很好的服用性、悬垂性及高吸湿性，优于普通化纤及棉针织品。国内外有不少企业应用超细莫代尔纤维进行各类产品的研制、生产，并大力推向市场。

7）强度高、抗疲劳性能特别优秀的黏胶强力纤维　可用作汽车轮胎及其他橡胶制品的骨架材料，还有作为子午型轮胎帘子线的高强、高模黏胶纤维，它们的共同特点是耐热性好、与橡胶的黏附力优良。

8）高湿模量永久卷曲黏胶短纤维　普通型永久卷曲黏胶纤维虽具有一系列优点，但也存在一些缺点，如强度和湿模量较低、纤维的卷曲度不够稳定，在较高温度和张力作用下，容易使纤维失去卷曲。高湿模量永久卷曲黏胶短纤维是在 HWM 纤维和永久卷曲黏胶纤维的成形基础上发展起来的一种新产品，它既具有 HWM 型纤维的高强度、高湿模量等优良性能，又具有卷曲纤维所特有的高卷曲、高弹性等优点，用它织成的织物既有高强度、高模量、不变形等特色，又具有优良的弹性、保暖性和良好的手感等特点。

通常获得具有某种特殊功能的黏胶纤维可以采用以下途径：通过接枝聚合或高分子化学反应，使纤维素大分子链带上某种功能基团；在黏胶中混入某种功能性物质，进行共混纺丝；用功能性物质对纤维进行物理或化学处理等。下面分别介绍物理和化学两种改性方法。

1.3.2 化学改性黏胶纤维

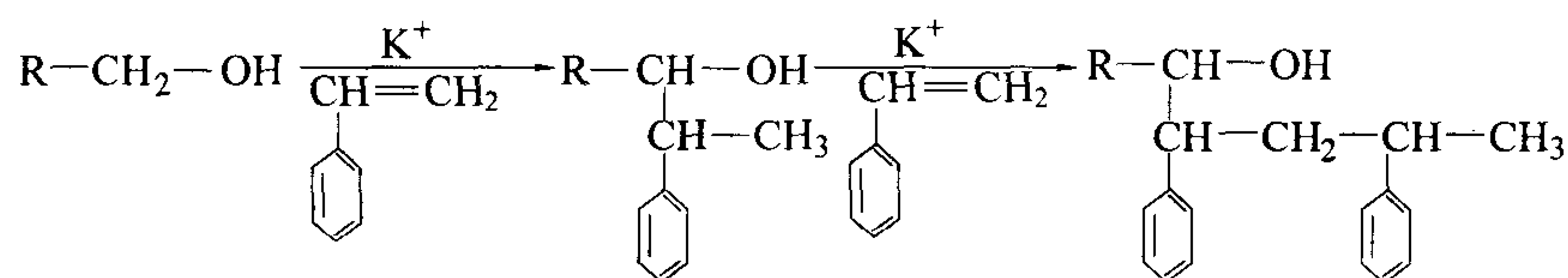
（1）接枝改性方法

黏胶纤维经过化学改性后具有良好的弹性、染色性及易梳理等一系列优点。特别是对毛型纤维经接枝改性后，其结构紧密、手感丰满柔软、弹性好、毛感强、舒适。

实际上纤维素大分子的接枝是共聚反应，众所周知，纤维素 $C_6H_{10}O_5$ 大分子上的三个羟基，最活跃的是伯羟基，随时有给出电子的趋势，如遇带极性的分子就与之聚合，这样大分子就生出枝节一样的分子链。而纤维素大分子由于生出枝节一样的分子链，就给纤维带来了物理性能的变化。利用这些物理性能的变化可获得毛感强、手感好、富于弹性的纤维。

下面以苯乙烯为共聚单体，过硫酸钾为引发剂，介绍对黏胶纤维的接枝改性。

通过接枝反应结构式能够清楚地看出大分子的变化：



接枝分子链的长短依靠引发剂的量来控制，在一定条件下接枝分子链可以很长。

通常烯类单体在黏胶纤维上接枝共聚可以用两种方法。

1）辐射引发　这方面已有许多报道。研究表明，用^{60}Coγ射线等引发黏胶纤维接枝时，加入甲醇、乙醇、甲酸、乙酸、DMF等膨胀剂，能加速接枝共聚，但加入量有一最佳值。国外曾报道在对乙烯类单体在纤维素上的辐射引发接枝中的Trommsdorff效应进行观测时，甲醇是特别引人注目的。所以乙烯类单体在辐照纤维素上的接枝共聚反应，可以认为受下列因素影响：单体向纤维的扩散、基础聚合物的润胀，以及溶剂对接技聚合物游离基的Trommsdorff效应。

2）化学引发接枝　根据生成自由基的机理可以将用于乳液聚合的引发剂分成两大类，一类是热分解引发剂；另一类是氧化-还原系统引发剂。其中，热分解引发剂受热时可直接分解出具有引发活性自由基的一类物质，一个引发剂分子可分解成两个具有引发活性的自由基。这一类引发剂在乳液聚合物的工业生产中是很有意义的。氧化-还原系统引发剂是由两种或多种组分构成的。其中有两种组分是主要的，一种为氧化剂，一种为还原剂。其组分间进行氧化还原反应，即可生成具有引发活性的自由基。由于过氧化物中加入了还原剂，使得生成的自由基的活化能降低，因而可提高引发效率，降低聚合反应温度。

通过自由基型热分解引发剂引发接枝，在现有条件下最具实用性和可行性，并且已取得实效。

黏胶纤维与苯乙烯接枝，是将黏胶纤维浸于苯乙烯溶液中，是固相-液相间的反应，但由于苯乙烯不溶于水，且引发剂属水溶性的，所以必须将苯乙烯液体乳化，达到分散均匀的目的。此外，苯乙烯单体是极易自身聚合成聚苯乙烯的，即使没有引发剂，在室温下也会自行发生聚合。因此当它与其他高分子进行接枝共聚时，在有引发剂加热的情况下，无疑它一方面参与接枝聚合反应，另一方面自身发生均聚有了良好的外加条件，所以无论在苯乙烯乳液或纯苯乙烯中进行化学接枝，除了接枝产物以外，苯乙烯的均聚物是难免的。为了防止接枝过程中苯乙烯自聚，加入了一定量的特种油性阻聚剂，这样即使在有引发剂存在及加热情况下，苯乙烯的聚合反应也必定先有一定的诱导期，在此诱导期内不发生自身聚合反应。超过诱导期的时间，苯乙烯的聚合反应才能开始。当接枝共聚采用乳液聚合时，在乳液体系中，单体除溶于水中以外，尚存在于含有乳化剂的胶粒中和胶囊中，被接枝的高分子处于乳液体系中。由于苯乙烯及阻聚剂都是难溶于水的，当接枝反应时，单体乳胶粒中的苯乙烯向外扩散，通过水相聚集在胶囊中，由于它会有一定量的阻聚剂，它就处于一定诱导期。在此诱导期内它不发生链增长，因而不会产生均聚物。而需接枝的高聚物因水相中没有阻聚剂，在水溶性引发剂作用下产生游离基，乳液中的单体乳胶粒中向外扩散的苯乙烯就在纤维素的游离基上供链增长，形成接枝共聚产物，称为油相阻聚、水相接聚过程。此外，动态接枝过程的循环泵压、流速等机械参数也是影响接枝率和接枝均匀性的重要因素。

接枝给黏胶纤维的性能带来以下变化。

1）相对强度　随着接枝率的提高，纤维的干断裂强度、湿断裂强度和勾结断裂强度有规律地下降。这一现象有两方面的因素：一是测试表明接枝纤维的纤度增加，相对强力会有所降低；二是接枝过程中纤维素的部分裂解（到目前为止所用的大多数接枝方法均有可能同时使纤维裂解），以及纤维素序态结构的改变——分子链的堆砌密度减少，取向亦有所降低的结果。从另一个角度来讲，通过测试，相对强度降低，但单丝强力变化不大，与羊毛混纺可提高纱的强力。

2）回弹性　一般纤维的使用温度是在低于其玻璃化温度、高于脆化温度范围之内。

在玻璃化温度以下，主链链节旋转是不自由的，而除主链主转变（在外力作用下，键长键角的变化），侧基的活动性（围绕连接侧基与主链的单键自由旋转）还提供了玻璃化温度以下的多种转变，这些转变的存在使材料在各个次级转变与主转变（玻璃化转变）之间的区域内，显示了一定弹性，这些微量活动性的存在，使外加应力能够比较均匀地分散在各个分子链或其聚集体之间。

在非晶区或晶区边缘，在玻璃化温度以下受到巨大负荷作用时，亦可能会因克服链节移动的能垒而发生相当大的形变，这一性质称为强迫高弹。

黏胶纤维苯乙烯接枝，增加了支链及其混乱度，苯乙烯支链之间还存在着交联，并且苯乙烯接枝恰好在非晶区和晶区边缘，这样就增加了次级转变与主转变之间区域和强迫高弹性能，所以接枝纤维的弹性回复增强。

3）初始模量　是表征对小延伸的抵抗能力。其与超分子结构有直接关系。一般来讲，高分子愈刚硬，分子间作用力愈大，则初始模量愈大。在衣着上则反映纤维对小延伸或小弯曲时所表现的硬挺度。苯乙烯分子是刚性较强的分子，弥补了黏胶短纤维初始模量较低的缺点。

4）耐疲劳性　一般来讲，回弹性好的纤维，其耐疲劳性就高。就接枝纤维而言，一是苯乙烯为刚性分子，π共轭电子作用力强。二是纤维素分子在外力作用下是不可变形的。而聚合苯乙烯可以有较大的形变，这又有两方面的因素：首先，聚苯乙烯的大分子、链段两种取向，提供了一定的伸缩性；其次，非晶区与晶区边缘的次级转变，有一定的强迫高弹。

黏胶苯乙烯接枝，基本上接枝于纤维表面，粗略地看是一种聚苯乙烯的“覆盖”，耐疲劳性、耐磨性有一定的提高。

5）染色性能　纤维素与染料的作用主要是纤维素的羟基作为质子接受体而形成氢键，而芳香共轭化合物中的π电子也可作为质子接受体。接枝纤维随接枝率的提高，其染色性能会有较大的提高。另外，从成纤高聚物合成的角度来看，采用适当的共聚、混聚，既可增大无序程度和可及性，又可引入亲染料基因。

黏胶纤维可用酸性染料和直接染料染色，以后者为最佳，成本降低，染色鲜艳度和牢度都比黏胶纤维好。

6）吸湿性能　接枝纤维初始含湿量随接枝率的提高，逐步下降到接近棉花，并趋于一定值。

7）物理力学性能　关于接枝纤维的结构形式，已用X射线衍射实验证实。苯乙烯的接枝对纤维素本身的结晶形态无影响，说明接枝过程中苯乙烯首先聚集于纤维的无定形区域后再发生聚合。用电镜观察接枝纤维的外貌时，发现纤维素外表形成类似古老树皮的疙瘩（羊毛是鳞片状），是不定形的疙瘩。可以认为，正是由于这种不定形疙瘩的存在，导致纺纱合力的增加，可纺性提高，织物缩绒、起绒情况得以改善。另外，正是由于这种接枝不定形性，加之在一定温度

下接枝，纤维表面必定存在张力不均现象。

要使接枝纤维达到实用要求的另一个问题是后处理。研究表明，接枝纤维经适合的油剂处理其性能更为完善，纤维表面光滑，手感好。上油的作用是使纤维开松和获得良好的手感。适合的油剂应该是能与纤维素表面具有基团性低分子结合的非离子型脂肪族类化合物。经上油烘干后，在 130～140℃热定形 3～5 min 效果更好。

在热稳定性方面，接枝纤维与天然及再生水化纤维比较，由于苯乙烯分子聚合交联较稳定，其热稳定性有一定提高。另外，通过过热机械分析，在 50～100℃之间接枝纤维的线膨胀系数减小，并利用支链聚苯乙烯在 120～150℃之间处于高弹态、具有热塑性的特点，可使织物在熨烫后保持褶线。

(2) 交联改性方法

交联也是黏胶纤维改性的一种方法，这种改性方法的特点是干燥过程中交联反应和初生纤维的不可逆收缩同时产生。在这些条件下，纤维收缩维持在一定范围，与分子间交联一起形成，分子交联决定了纤维的特殊复杂性质。交联增加了纤维在某些介质中发生膨胀或溶解的抵抗能力。因此这些纤维改变了它们的质量，使其接近富强纤维。下面介绍文献中曾报道的一种交联改性方法。

在纺丝后干燥前，即所谓的初生纤维态时，黏胶纤维在由润滑剂、交联剂和催化剂组成的浸渍浴中进行浸渍，然后在干燥过程中进行缩合。在此，二羟甲基二羟基亚乙基脲 (DMDHEU) 作为交联剂，十二烷基苯磺酸/$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 作为催化系统。此催化系统具有高的活性，在 100～110℃左右就能发生缩合反应。所以，交联在干燥阶段进行，使得改性在黏胶纤维的整理过程中进行。

对交联改性后黏胶纤维的物理力学性能和最重要的纺织性能同普通（标准）黏胶纤维和富强纤维进行比较（见表 3.4-8）。选用的三种类型纤维具有相同的线密度，均为 0.17 tex。但是交联纤维具有最低的密度，测定结果表明它们的直径最大，为 1.35 μm。原因是交键和总体上交联成分由于其空间立体阻碍限制了纤维的收缩。具有最大密度即最小直径的纤维是富强纤维。该结果与三种纤维的纤维素的结晶度测定结果相一致，其值呈下列顺序减少：富强纤维、标准纤维、改性纤维。与标准黏胶纤维的结晶度相比较，交联纤维具有较低的结晶度，这表明结晶在干燥过程中继续进行。

表 3.4-8　交联改性黏胶纤维的性质比较

性质	标准黏胶纤维	交联黏胶纤维	富强纤维
直径/μm	12.7	13.5	12.0
结晶度/%	38.1	37	51.3
干断裂强度比/%	21.1	23.8	37.5
湿断裂强度比/cN·tex^{-1}	10.9	15.3	29.7
相对断裂伸长/%	51.7	64.3	79.2
干断裂伸长/%	18.4	15.0	13.4
湿断裂伸长/%	25.0	20.4	20.9
钩接长度比/cN·tex^{-1}	6.1	4.7	5.3
干弹性模量/cN·tex^{-1}	8.7	10.1	12.2
湿弹性模量/cN·tex^{-1}	2.7	3.5	7.8
弯曲疲劳极限/发生断裂时的周期数	2 860	1 820	1 510

续表 3.5-8

性质	标准黏胶纤维	交联黏胶纤维	富强纤维
干折皱恢复角/(°)	32	63	41
湿折皱恢复角/(°)	15	29	18
收缩率/%	8.6	5.6	3.3
丝光后干断裂强度比变化/%	42.0	25.7	37.1
丝光后干断裂延伸增值/%	20.1	53.6	51.5
碱溶性/%	74.3	13.7	29.0
铜氨溶液中的溶解度	80.0	5.0	72.0
临界溶液时间/s	10.0	27.0	19.8
回潮率/%	11.0	9.8	9.6
染色率/%	89.9	87.6	84.4
白度	75.1	77.3	75.2

交联黏胶纤维的干断裂强度比标准黏胶纤维略高。虽然交联黏胶纤维比富强纤维的强度仍要低得多，但交联黏胶纤维所测增值对于它的加工和使用寿命是有益的。在有关此专题的一篇论文中，对比曾做了这样的解释，强度增值是因为分子间化学键的形成增加了无定形区的强度，结果使纤维的截面产生了更多的均匀结构。

与上述相类似的是纤维的湿强与干强的比值。通过交联后的纤维湿强与干强比值为 60%，接近富强纤维，而标准黏胶纤维约为 50%。该结果是十分重要的。

虽然交联黏胶纤维的干断裂延伸度为 15%，接近富强纤维但是它也与普通黏胶纤维的较低的极限值（根据标准）相接近。交联黏胶纤维的混断裂延伸度几乎与富强纤维相同，这无疑是一个有利的论证，而标准黏胶纤维的湿断裂延伸度更高。

交联黏胶纤维的钩接强度比其他两种纤维都低，这是它的唯一不同点。与标准黏胶纤维相比较，交联结果使交联黏胶纤维较脆。与富强纤维相比较主要是由于其较低的断裂强度，这是因为交联黏胶纤维的结构较不完善。纤维素的平均聚合度较低（交联黏胶纤维为 350，而富强纤维为 450）。交联黏胶纤维的干弹性模量和湿弹性模量同标准黏胶纤维更接近。除了干断裂强度和湿弹性模量，很明显交联黏胶纤维的物理力学性能与富强纤维相接近。

交联黏胶纤维的弯曲疲劳极限值比标准黏胶纤维低但比富强纤维高。这也表明了交联黏胶纤维的加工性能和使用性能不应比富强纤维低。

在干湿两种状态下，交联黏胶纤维的褶皱恢复角都超过其他两种纤维。值得注意的是交联黏胶纤维的湿态褶皱恢复角很接近标准黏胶纤维的干褶皱恢复角。

交联黏胶纤维的收缩率与标准黏胶纤维相比更接近于富强纤维。由此得出以下结论：由交联黏胶纤维制造的织物在干湿两种状态下具有最大的尺寸稳定性（结合考虑纤维的弹性模量，其尺寸稳定性至少接近富强纤维）。

丝光后，交联黏胶纤维的强度下降比例最小，其值为 25.7%，在这方面它超过富强纤维，这是一个十分有趣的结果。此外，丝光后，交联黏胶纤维的干断裂延伸度增值大于富强纤维。这是由于当初生纤维交联时，纤维发生了不完全收缩。具有如此结构的纤维在强溶胀剂作用下，预计会发生较大的结构变化。最有可能是在微晶之间和在两个连续交链之间的区域发生这个变化，使分子成为一个更加完善的松弛结构，从而使纤维系统具有较高的弹性。这对丝光后纤维的

纺织性能也具有很重要的影响。

对10%的氢氧化钠溶液，尤其是对铜氨溶液溶解的抗损性，交联黏胶纤维明显超过其他两种纤维，使得该纤维能应用于未交联纤维完全不运用的领域。在织物整理中，很明显它们能承受很强烈的化学处理，数据证实了这一结论。交联黏胶纤维断裂十分缓慢，即使在72%的硫酸溶液中也是如此。

交联黏胶纤维的回潮率对其织物的舒适性和卫生性方面是足够的，其回潮率甚至比富强纤维还高一些。尽管纤维结构中存在交联，但交联黏胶纤维的可染性不比标准黏胶纤维低多少。这也是由于纤维的不完全收缩引起的。

用常规方法进行后整理的交联黏胶纤维通常微偏黄，即它们的白度比标准黏胶纤维低。交联的初生纤细具有比富强纤维更高的白度。这与其具有相对较大的空间（它们的直径较大）有关。此外，由于它们发生不完全的收缩，它们比标准黏胶纤维耐褶皱。两个因素决定了它们具有较高的光反射能力。

交联黏胶纤维的一些性能优于标准黏胶纤维，某些性能接近或超过富强纤维。交联黏胶纤维的一些性质表明它们可以成功地应用在需强湿加工处理或存在强溶胀剂或溶剂下进行加工的所有场合。

1.3.3 物理改性方法

在黏胶中混入某种功能性物质，进行共混纺丝，是黏胶纤维物理改性的一种方法；而用功能性物质对纤维进行物理或化学处理等也属于物理改性方法。下面分别介绍物理和化学改性黏胶纤维的主要品种。

1.3.4 物理和化学改性的黏胶纤维

1）高吸湿性黏胶纤维　高吸湿性黏胶短纤维主要用于医疗卫生方面，如用作药棉、抹布、绷带、婴儿尿布、止血纱布等。它可以通过化学改性和物理改性方法得到。化学改性是通过在黏胶纤维上接枝一些吸水性的化合物，通常采用的接枝单体有：丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺等。通过在黏胶中添加某些羟基化合物然后进行纺丝的方法也是比较有效的，如在黏胶中添加*N*-乙烯酰胺类聚合物，可使纤维的吸水能力提高20%以上。

物理改性方法是通过改变成形条件使纤维含有较大的内表面和外表面，如扁平纤维及充气中空纤维，它们的吸湿性和保湿性良好。

2）导电和超导电黏胶纤维　在黏胶中混入导电物质（如一定量的炭黑）进行共混纺丝，其电导率比普通黏胶纤维高5个数量级，由于它具有良好的导电性能，可作为抗静电服装、室内装饰品或带电场所的地毯。

而最近，BASF公司的研究人员开发了一种超导电的粘胶纤维 viscose rayon fiber。

在有关此项研究的美国专利中称，这种以黏胶为基质的多组分纤维，混有一种或几种悬浮态的超导物。此种多组分长纤比单组分纤维，具有更好的可弯曲性和成形性，而含有相同数量悬浮物的单组分纤维容易断裂或开裂。

这种纤维能制成各种形状的横截面，包括圆形、多叶形，甚至能用于皮/芯和橘瓣状复合纤维。

所用导电组分，可以采用硅酸盐材料或非硅酸盐材料作为悬浮体混入纤维，至少为20%，最佳含量为60%，最多甚至可增加到85%。

专利提示，纺丝设备的工艺必须考虑下述要点：尽可能使设备的体积小型化，尽可能减少超导物的使用量；要考虑到纺丝头组件的毛细作用，会引起较高的压力损失；要与酸性再生浴兼容。

3）过滤用黏胶纤维　在黏胶中掺混活性炭进行纺丝，可以得到用作过滤材料、防护材料的黏胶纤维。

4）阻燃黏胶纤维　阻燃纺织品及其对环境可能产生的影响尤其令人关注。纺织品采用复杂的化学品使其具有阻燃性能，但这些回燃处理也可能增强了放出烟气的毒性。所有的有机材料在燃烧期间都会释放出一氧化碳与二氧化碳。现在使用阻燃处理虽然防止了点燃的伤害，但在大部分情况下，这种阻燃效果不足以阻止有毒气体的产生。这些气体还包含因阻燃处理本身带来的有毒分解物质，以及因基础聚合物分解机理改变而造成的毒性。

当人们试图改善纺织品的性能时遇到了三个困难：首先很多纤维，如聚酯、聚酰亚胺等是熔纺纤维，一旦受热很容易再一次熔化；第二，无论纤维材料本身是否阻燃，它的母体材料在燃烧时都会释放出大量毒气；第三，耐高温的高性能纤维如芳香族聚酰胺的价格非常昂贵。

阻燃黏胶纤维的应用范围较广，很多国家都有生产，可以通过纤维的后处理使纤维带上阻燃剂，但多数厂家将阻燃剂混入黏胶中进行纺丝，其洗涤牢度较高。用于黏胶纤维的阻燃剂大多以磷、氮化合物为主。阻燃黏胶纤维的限氧指数可以在28～33范围内调节。由于黏胶纤维具有优良的染色性能和光泽，织物艳丽华贵，是大型客机和高级饭店装饰用布的理想材料，消防部门传统的石棉和帆布作业服已开始被质地柔软的阻燃黏胶织物所替代，还可作为耐热的绝缘材料和过滤空气的滤材，以及耐烫织物和防热装饰品等。

多年来，国际上评价纺织品阻燃的主要标准包括易燃的程度、燃烧速度这些参数。如今化学纤维的使用在不断增加，燃烧过程中形成的气体毒性以及自灭性能变得愈益重要。鉴于烟雾与毒性的危害，人们开始研制低烟阻燃纺织品，从而研制出一种新型的、本身具有阻燃性能的纤维，这就是Visil纤维。1990年，芬兰Valkakoski的纺织品制造商Kemira Fibres开始了一项计划，即在准备开发的产品中增加无机纤维，其目的是创造一种既具有普通织物的手感与外观；又具有内在防火能力的纺织品。从美学和其他因素考虑有许多纤维都不能使用，如玻璃纤维、陶瓷纤维等。该公司转而使用一些较早发明的化学纤维，即湿纺黏胶纤维作为潜在的载体，在纺丝期间向其中加入硅再一起再生。这项研究的成果即研制成Visil纤维。

Visil是一种含有聚硅酸的有机无机纤维素纤维的混合物，纤维密度低，柔韧度高，完全适用于现代纺织加工工艺，可采用纤维素与硅，通过改变黏胶纤维生产工艺进行生产制造。其中的硅可用聚硅酸作为原料。用现有的技术可将Visil短纤维加工成技术纺织品。Visil纤维可以制成纱线、绳、垫、网或织物，也可以与其他性能的纤维混合，如与聚酰亚胺、变性聚丙烯腈纤维、羊毛、矿物纤维等混合。Visil纤维类似常规黏胶纤维，具有普通纺织品的许多性能。Visil手感柔软，具有与棉、毛一样的组织结构，可染性好，可用活性染料进行染色，也可以漂白。纤维形状随纺纱条件而定，其表面光滑，但呈轻微锯齿形。

Visil纤维的生产工艺实际上是黏胶法改性的过程。20世纪早期，自黏胶人造丝商业化生产以来，人们一直在以各种方法对其生产过程进行改造，以赋予该纤维特殊的性能。使用硅酸液作为黏胶纤维纺丝液添加剂这一做法可以追溯到60年代中期。因为这一方法原先只是为形成一种陶瓷母体而使用，未留下阻燃性能的数据。使黏胶纤维具有阻燃性能有几种耐久整理，原先这种方法是用于棉纤维的。对黏胶纤维进行阻燃整理的有效方法大多是在纺丝前，在纺丝液中掺加磷氮阻燃剂或添加以卤素为基础的阻燃剂。这些阻燃方法大多由于其散发毒气和烟雾而不符合现行立法要求。Lenzing在FR黏胶纤维中使用一种含磷与硫的添加剂获得了一定程度的商业成功。

黏胶纤维本身是可燃的，但不可燃的硅在Visil纤维中

起到一种屏蔽作用，阻止放热和冒烟，生产出的混合纤维仅部分可燃。Visil 只散发少量含有一氧化碳和二氧化碳的烟雾，它不释放类似氯化氢与卤素之类的毒气。Visil 纤维受到火焰烘烤时能保持形状而不熔化，可阻止火焰蔓延。由于 Visil 这种无机成分的水合性能，它可以熄灭火焰，即具有自灭效果。同时部分纤维燃烧后产生的合成碳进一步起到火焰屏障的作用。Visil 的性能见表 3.4-9。

表 3.4-9　Visil 纤维的性能

性能	数据
线密度/dtex	1.7，3.5，5.0，8.0
长度/mm	40，80
二氧化硅含量/%	30～33
截面	呈轻微锯齿状
强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	1.5～20
断裂伸长/%	22～27
回潮率/%	9～11
限氧指数/%	26～33（视等级而定）

Visil 纤维具有阻燃性，但不耐高温。实际耐温极限分长期与短期，长期耐 150℃，短期耐 200℃。在更高的温度下，随时间推移，该纤维会逐渐失去质量与强度。其阻燃性能可以用限氧指数（LOI）来表达。一般情况下，限氧指数超过 26 的材料被视为阻燃。表 3.4-10 列出了 Visil 与其他纤维的燃烧热与限氧指数值。

表 3.4-10　各种纤维的燃烧热与限氧指数（LOI）值

纤维	燃烧热/$J\cdot g^{-1}$	LOI/%
黏胶纤维	15 015	18.3
棉纤维	17 498	18.1
羊毛	20 344	24.9
聚酯	25 974	20.4
Visil AP	19 063	—

注：上述所列性能的测试条件为：气温 20℃，RH165%（RH 为相对湿度），24 h。

在 Visil 纤维中，硅酸分子链沿着纤维素分子存在，因此减少了在高温分解条件下非挥发性残渣的生成而导致阻燃。此外，Visil 脱水阶段产生的蒸发水使火焰冷却，从而加速其熄灭。

Visil 所具有的一个优良性能是与火焰接触时纤维不熔融、不收缩、仅炭化，是用作防护服的优良材料。欧洲标准 EN53 和英国相应的标准 BSM 对高温工作者的防护服做了规定，即对防护服材料提出了性能要求、测试方法，推荐了服装的设计，根据这一标准对含有 Visil 纤维的防护服进行测试的结果完全符合要求。该防护服内层是 Visil 纤维制作的针织物，外层是经耐久性阻燃整理剂整理过的 350 g/m^2 的棉材料。

Visil 阻燃纤维问世以来受到人们的青睐，由于需求量的增加，人们还在继续研究各种混合纤维制成的阻燃织物，这种混合纤维不仅能阻燃，还可具有人们期望的其他功能，Visil 纤维代表着新一代阻燃纤维的发展方向。

5）吸附性黏胶纤维　在黏胶中混入致孔剂，成形后纤维中含有众多的微孔，而具有较大的表面积，其特点是具有良好的染色性、高吸水和吸液能力，可用作滤布、面罩和防毒面具，还可作为香烟滤嘴。因其保水率高，可用于医疗、卫生、保健用品等。如在黏胶中混入占纤维素量 30%～38% 的活性炭，成为有毒气体防护服、工业废气吸附器、气体滤布和医疗卫生用品等。

6）石墨黏胶纤维　在黏胶中混入石墨，纺制成的石墨纤维可用作工业密封材料。Lenzing 开发的石墨黏胶纤维用于气体的密封和曲辊，使用温度范围可达 200℃。

7）医用黏胶纤维　国外大多使用铜氨中空纤维和醋酸纤维中空纤维作为人工肾血液透析器，在临床上已使用 20 多年。国内除上述纤维以外，还研制成黏胶中空纤维和新溶剂法纤维素中空纤维，组装成的人工肾血液透析器，也已在临床上应用 20 年。含有硫酸钡的黏胶纤维有阻止 X 射线透过的能力，可作为在该环境下工作的防护服。制成的手术用纱布，一旦在手术中不慎留在患者体内，可利用 X 射线确定其位置。

8）抗菌消臭纤维　随着人们生活水平的不断提高，对抗菌、消臭也越来越受到重视。带有某些金属离子的白色或蓝色纤维，用金属酞氰衍生物混纺的绿色纤维，以及用活性炭纺制的黑色纤维等都具有抗菌消臭的作用。

抗菌防臭纤维“キトポリィ”是源于脱乙酰壳多糖而具有抗菌性的特长，而富士纺织公司却开发出了进一步提高抗菌力的“キトケリーン”并进行销售。它是在脱乙酰壳多糖中加以化学修饰，制成脱乙酰壳多糖的衍生物，除对耐多剂性菌的 MRSA、褥疮和涉及到某部位的绿脓菌有很强的抗菌力外，所得的试验结果还表明，它对肠管出血性大肠菌 O－157 和白癣菌，也能发挥抗菌、抗霉性。

医疗用的无纺布，一般都是用后即弃型，而从预防感染的观点看，通过采用具有强抗菌力的材料，就会得到安全感。最近，在卫生材料和日用杂货方面，对抗菌材料的需求正在扩大。

9）离子交换纤维　主要有阴离子、阳离子和两性型离子交换纤维。可用于空气净化、污水净化，或从废液中捕集微量放射性元素和稀有、贵重金属。

10）纳米黏胶纤维　当物质小到纳米级后其物理性质和化学性质会发生很大变化，主要表现为粒子的热学性能、磁学性能、光学性能、表面活性和吸附性能都会发生很大变化。金属氧化物纳米 TiO_2、ZnO 为白色超微细粉末，粒径均匀，比表面积大，表面能高，与纤维亲和力强。由于小尺寸效应，对光吸收很强，以它们为添加剂制成的抗紫外线型纤维和织物，不仅可以全面抵御 UV-A、UV-B 对人体皮肤的伤害，而且还能反射可见光和紫外线，具有遮热功能。纳米级无机抗菌剂具有热稳定性、功能持久、安全可靠的特点，可以共混或复合引入到化纤中，从而形成抗菌化纤。无机抗菌剂纳米 TiO_2、ZnO 为光催化杀菌剂，不仅能将细菌和残骸一起杀灭清除，同时还能将细菌分泌的毒素也分解掉。含纳米材料的功能性黏胶纤维是将 TiO_2、ZnO 等陶瓷粉纳米材料与黏胶纤维相结合制成的黏胶纤维，使它既具有普通黏胶纤维的特性，又具有防菌、抗菌、防紫外线辐射和防电磁辐射的功能。

因为金属氧化物纳米 TiO_2、ZnO 对光吸收很强，以它们为添加剂制成的纤维和织物能反射可见光和紫外线，具有遮热功能。无机抗菌及纳米级 TiO_2、ZnO 具有热稳定性、功能持久、安全可靠的特点，可以共混引入到化纤中，从而形成抗菌化纤。因此，选择纳米级 TiO_2、ZnO 陶瓷粉材料与黏胶纤维共混制成含纳米级 TiO_2、ZnO 陶瓷粉材料的黏胶纤维。

由于纳米材料比表面积大，表面活性大，分散性差，极易凝聚，很难以固体形式存在，因此纳米材料在应用过程中首先要解决的问题是载体问题，将 50～80 nm 的 TiO_2、ZnO 陶瓷粉材料溶解于黏胶纺丝液（浆粕）中，采用液相法以溶液沉淀的方法制备 TiO_2、ZnO 纳米粒子，与黏胶纺丝溶液（浆粕）混溶。

表 3.4-11 TiO_2、ZnO 黏胶纤维长丝与普通黏胶纤维长丝物理力学性能对比

纤维类型	干强度 /cN·dtex^{-1}	湿强度 /cN·dtex^{-1}	干伸长率 /%	湿伸长率 /%
普通黏胶纤维	1.6	0.8	16	22
纳米黏胶纤维	1.5	0.9	15	20

由表 3.4-11 的测试结果分析，普通黏胶纤维的干强与干伸长率比纳米黏胶纤维的干强与干伸长率大，湿强与湿伸长率比纳米黏胶纤维小，其原因是 TiO_2、ZnO 纳米材料与黏胶纤维的大分子相结合，黏胶纤维的结晶区和大分子结构发生变化，使黏胶纤维的物理力学性能发生变化。TiO_2、ZnO 纳米材料浸入黏胶纤维的结晶区和大分子中，使黏胶纤维的大分子之间结合力降低，导致黏胶纤维干强降低，干伸长率减小，黏胶纤维的结晶区水分子减少，湿强增大，湿伸长率增加。

黏胶纤维含 TiO_2、ZnO 陶瓷粉末纳米材料后，不仅可以全面抵御 UV-A、UV-B 对人体皮肤的伤害，而且还能反射可见光和紫外线，具有遮热功能。纳米级无机抗菌剂共混引入到黏胶纤维中后形成抗菌化纤，不仅能将细菌和残骸一起杀灭清除，同时还能将细菌分泌的毒素也分解掉，使它既具有普通黏胶纤维的特性，又具有防菌、抗菌、防紫外线辐射和防电磁辐射的功能，同时，织物的耐洗色牢度、耐磨色牢度、耐汗渍色牢度、抗拉强度、撕裂强度、燃烧性能等均有不同程度的改善，织物的服用性能得到提高。

11）负氧离子黏胶丝　近年来黏胶纤维市场一直趋于低迷。为增强产品的市场竞争力，需不断开发新品种。同时随着人们生活水平的提高，对环保健身型服饰的要求也越来越高。由保定天鹅化纤公司研究开发的负氧离子黏胶丝主要采用负氧离子粉为材料，通过在黏胶丝生产中后处理溶液加入法和纺前加入法做对比，经反复试验和产品质量分析，决定选用混胶法生产。试验是在生产普通黏胶丝的设备上进行，主要工艺路线与传统粘胶法相同，只是在黏胶后溶解和纺前胶中混入适量的负氧离子粉，粉末粒子不超过 2 μm，并加入一定的分散剂，与此同时还应适当调整工艺参数，探索出最佳工艺条件。已纺制出的 133.3dtex/30 f 产品，平均负离子数为 3 400 个/cm。产品不但保留了黏胶纤维优良的吸湿、透气和染色性，还具有恒久的负氧离子发生性、较强的远红外发射性，以及环保和保健的双功能性。由它纺制成的服饰对消除疲劳、改善睡眠、降低发病率、预防心血管病等均起一定作用。产品已由无锡明丽雅针织时装公司试制成针织服装，由于性能独特、风格新颖，深受消费者青睐。

该产品的开发成功，不但具有明显的经济和社会效益，而且也为国内同行开发黏胶纤维新功能纤维开辟了新的途径。

12）电离子黏胶纤维　日本 Jewel Power 公司在美国专利 6316102 中称，他们发明的电离子黏胶纤维如同先前的一些研究一样，也是基于在纤维中加入一些添加剂。这种纤维是在黏胶纤维中加入了陶瓷粉材料。其组成为，10%～40%质量分数的电气石（tourmaline）、10%～40%质量分数的蛇纹石（serpentine）和 40%～80%质量分数的硅石（silica）。

以往，曾尝试过在黏胶纤维中添加电气石，但发现纤维品质低下。其原因，是在加工期间有过多的水分滞留在碱性纤维素表面，使纤维素不能与二硫化碳起反应，于是降低了黏胶纤维的品质。

为能制成这种电离子纤维，Jewel Power 公司在黏胶纤维纺丝原液中加入经过研磨的湿陶瓷粉。陶瓷粉的粒度小于 0.5 μm，按纤维质量的 5%～15%添加。

上述三种陶瓷粉材料能使该纤维纺成的纱线具有优异的特性。如电气石具有永久的自极化作用，这种作用不会受外界电场影响而改变，它还能发射出辐射能级很高的远红外辐射能。

用这种纱线制成的纺织物受到机械振动时，纤维会产生电流，其强度足以影响皮肤的电位。源自电气石电负载的极化作用、电压效应以及远红外辐射均能刺激皮肤，促进细胞代谢和血液循环。

专利指出，皮肤的电位会随年龄增大而下降。人的正常电位约 10 mV。然而，如果细胞活跃其表层受到刺激，细胞表层就会产生受激电势。通过中枢神经的传导，电势就会振作精神并成为无偿的强身系统。

此种纤维中的蛇蚊石粉具有抗菌性，能有效抑制大肠杆菌和葡萄球菌，还具有除臭作用，特别对去除氨和硫化氢尤为明显。

硅石粉也有强力除臭作用。也可用泡沸石、透锂长石或角闪石替代硅石。

13）蛹蛋白黏胶长丝　利用复合纺丝技术纺制的蛹蛋白黏胶长丝达到了分子的结合，皮芯之间结合非常牢固。其外表呈淡黄色，有着真丝般柔和的光泽和滑爽手感。

蛹蛋白主要是由 18 种不同氨基酸组成的蛋白化合物，氨基酸含量达 65%，其中 8 种为人体所必需，1 种是婴儿营养所必需。另外它还含有维生素 B2、脱氧核苷酸等特殊成分。黏胶纤维是一种再生纤维素纤维，其吸湿透气性好，服用性能好，染色性能和棉纤维相仿，染整方便，价格便宜。这两种纤维通过复合纺丝使该纤维既具有桑蚕丝的外观和手感，在价格上又比桑蚕丝低得多。蛹蛋白黏胶长丝与桑蚕丝性能的比较见表 3.4-12。

表 3.4-12 蛹蛋白黏胶长丝与桑蚕丝的性能比较

项目	桑蚕丝	蛹蛋白黏胶长丝
干断裂强度/cN·dtex^{-1}	2.64～3.53	1.77
干断裂伸长率/%	15～25	20.87
湿断裂强度/cN·dtex^{-1}	1.85～2.47	0.85
伸长 3%时回弹率/%	54～55	95.1
单位体积密度	1.33～1.45	1.49
吸湿率/%（条件：20℃，RH65%）	9	12.8
耐虫蛀及霉菌	抗霉菌性较好，但不耐虫蛀	存放 5 年以上没有虫蛀发霉

14）防紫外线黏胶长丝　在黏胶纺丝原液中添加紫外线反射或吸收剂，是制造功效持久的防紫外线黏胶长丝的重要方法。通常采用的功能粉剂有反射紫外线的陶瓷粉、有机紫外线吸收剂。超细的纳米级 TiO_2（粒径 20～100 nm）和 ZnO（粒径 10～40 nm）是最常用的紫外线屏蔽剂。

目前国际市场上，由 Akzo Nobel 公司开发的“Enka Sun”防紫外线黏胶纤维享有一定信誉。国内防紫外线纤维多为合成纤维或后处理黏胶纤维产品。

15）变色黏胶长丝　变色黏胶长丝的生产，是在黏胶纺丝原液中混入光致变色剂或温致变色剂。目前，美国、欧洲少数国家已有此类产品出现。用变色黏胶纤维制成的纺织品其颜色能随外界环境发生可逆变化，因此，它不但能满足现代消费者追求新颖的消费心理，而且具有一些常规纤维制品所无法具有的有趣用途，从而使人类与环境的关系更加协调。

总之，黏胶长丝产品自身安全环保的优良特性与高新技术及其诸多功能的充分结合，将在新的市场消费需求导向下，为黏胶长丝及其应用产业提供新的想象和发展空间，开发出新的应用领域。可以预期，在市场引导下，未来的黏胶长丝必将发展为集纺织、化学、生物、高分子材料为一体的综合高科技产品。

16）天然抗菌黏胶长丝　目前，天然抗菌剂的代表为壳聚糖，它是甲壳素的脱乙酰化产物，是迄今为止发现的唯一的天然碱性多糖，具有抗菌性、生物降解性、无毒性、吸附性、溃疡抑制作用等优良性能，对有机溶剂稳定性极佳，容易二次加工成纤维、薄膜、珠粒等，广泛应用于化工、食品、纺织、印染、环保、医疗卫生及生物医学工程等领域。选用壳聚糖为抗菌剂，加入黏胶中纺制的壳聚糖抗菌黏胶长丝，是天然原料——纤维素及壳聚糖的复合材料，可以生物降解，适宜作为生态中最舒适的纤维，其具有低刺激性、高保湿性、柔软性、抑制病菌繁殖等优点。壳聚糖抗菌黏胶长丝经多次洗涤后，抗菌活性保持依旧。其抗菌机理是：由于壳聚糖抗菌剂被均匀地分散在黏胶长丝内，而分布在纤维表面的壳聚糖及其衍生物链形成聚阳离子吸附带负电的细菌，破坏其细胞膜并导致细菌死亡，属非溶出型抗菌机理。

1.4　应用

1.4.1　民用方面

黏胶长丝又称黏胶人造丝，它是最早工业化的化学纤维品种之一，通常分为有光、半光、无光三种，主要用于制造丝织物、针织物和编织物，它可以纯纺，也可以与蚕丝、棉纱、合成纤维长丝或纱交织。黏胶丝的织品质地轻薄，光滑，柔软，吸色力强，能染成色彩艳丽的织物，织成的绸、绫、绉、锻和绨等织物别有特色，深受欢迎。成品主要用于服装里衬和被面、长衣织物、多段黏合衬等。目前，国际市场对长丝的要求倾向于妇女服装。

黏胶短纤维是指通过机械的方法切断成短段状，它是最古老的品种，产量较大。根据用途不同，黏胶短纤维制成不同纤维和任意长度，分为棉型、毛型、中长型和高卷曲型。

黏胶短纤维还可制成有光或无光，卷曲或未卷曲，前着色和末着色等许多品种。它与纯棉比较，切断长度与线密度范围广，可进行原液着色，加工性能好，纱线的均一性提高，它可以与棉、羊毛混纺织成各种织物，用于内衣、外衣、桌布、窗帘等。还可制成毛线，也可以与合成纤维混纺，其产品与纯合成纤维制品相比，较舒适，既有高的亲水性又兼有柔软性，易染色印花，不带电，热稳定性好，纤维不熔，不起球，目前短纤维以多种形式用于内衣、服装和一般的内穿织物、家具布、涂层织物、绷带布等方面。

黏胶短纤维多数用于与其他纤维混纺。例如65%棉/35%黏胶作为内衣用的双罗纹织物，其中黏胶提供亮度；85%聚酰胺/15%黏胶，其中聚酰胺提供耐穿性；与聚酯混纺（聚酯85%、65%或50%）用于轻质套装和雨衣。羊毛混纺正在使用中。可以说黏胶纤维是其他一些较为昂贵纤维的代用品，而且黏胶还具有吸水性、抗静电性、膨松、柔软毛状结构和光泽等。

1.4.2　产业和其他方面

黏胶纤维自20世纪初工业化生产以来，以其所具有的多功能性和原材料容易获得的优势，很快成为纺织品的重要原料。但是，其产品在很长时间内只作为民用纺织品应用，没有涉足产业用纺织品领域。直到40年代才出现用于橡胶制品骨架的黏胶帘子线。然而，除此以外，直到70年代初，黏胶纤维几乎还是百分之百地用于民用纺织品上。自70年代开始，黏胶纤维的应用领域才逐步从民用纺织品向产业用纺织品扩大。

在产业用纺织品领域，合成纤维以其生产过程短、成本低、大规模生产容易、产品强度高等特点占有广大市场。随着黏胶纤维制造技术的不断改善和发展，以及它所具有的且合成纤维难以达到的独特性能，使其在与合成纤维的竞争中，仍能在产业用纺织品方面发挥日渐增多的作用。发展到目前，粘胶纤维用于产业用的品种大致有以下几个方面。

1）黏胶帘子线　黏胶帘子线是最早的化学纤维帘子线，并最早应用于橡胶工业，它主要用作轮胎和动力皮带的骨架。国外早在40年代开始生产，我国自60年代开始生产。由于黏胶帘子线具有模量高、耐热性能好、原料易得、橡胶加工容易等特点，因此在橡胶骨架材料中占有重要地位。现在，虽然强力更高、耐疲劳性能更好的锦纶帘子线和聚酯帘子线使它相形见拙，加之黏胶帘子线生产中的污染问题及工艺流程长、生产成本高等原因，产量有所减少，主导地位被锦纶帘子线所代替，但是黏胶帘子线以其合成纤维帘子线难以达到的独特性能，仍在橡胶骨架材料中占有一席之地，以弥补合成纤维帘子线性能上的不足，从而满足多种橡胶制品的需要。

2）导电型和吸附型黏胶纤维

① 导电型黏胶纤维　是在黏胶原液中加入导电炭黑而纺制的纤维，与普通黏胶纤维相比，其导电能力提高5个数量级。该纤维的截面上炭黑分子呈链状分布，故在纤维截面上连续导电。在使用中能保证恒定的导电性，而且重复洗涤之后导电性能也不会降低。混纺的导电黏胶纤维纱线，具有良好的导电性能，主要用于工业用毡和防护服中作为抗静电组织。

② 吸附型黏胶纤维　是在黏胶原液中加入活性炭，纺制的纤维具有很高的吸附性。这种纤维主要是利用活性炭的吸附性能，活性炭含量为30%～35%。纤维的低温氮吸附特性表面积为150～180 m^2/g，四氯化碳吸附量0.25 g/g，碘吸附量0.26 g/g。该纤维主要用于生产毒气防护服、工业废气吸附垫、空气过滤布和卫生用布。

3）石墨黏胶纤维　向黏胶原液中加入40%、纯度为99.5%的润滑石墨，制取的黏胶纤维其强度达到12 cN/tex。该纤维可用作工业密封材料，其用途比棉、苎麻等纤维素纤维密封材料还要广泛。在密封使用过程中，当纤维表面的石墨磨损后总会有新的、未经使用的石墨显露出来，继续起到密封润滑作用。

石墨黏胶纤维的使用温度范围可达到180～200℃，pH值范围为5～9，主要用于密封泵及盛装水、盐溶液、氨液、弱酸、弱碱、蜜糖、植物油的设备，也可用它对二氧化碳、氮、氢等气体进行密封。用作曲轴密封件时，其耐压可达50 Pa，曲轴滑动速度可达15 m/s。

4）阻燃黏胶纤维　阻燃黏胶纤维是在纺丝前将阻燃剂

掺入黏胶原液中制取的纤维，其阻燃效果优良，限氧指数（LOI值）达到27~29。织物在垂直燃烧测试中，仍表现出良好的不燃性能。阻燃黏胶纤维是一种永久性的阻燃纤维，它同半永久性阻燃纤维或织物的性质不同。一般各类纤维或织物的阻燃处理都是在后整理工序中进行的，因而其耐洗性较差，阻燃效果随洗涤次数的增加而减小。而阻燃黏胶纤维因其阻燃剂分散在纤维内部，所以反复的洗涤并不会使纤维内部的阻燃剂有明显损失，阻燃效果几乎不降低。

阻燃黏胶纤维的应用范围相当广泛。在国外的工业和消防部门，传统的石棉和帆布作业服已开始被质地轻柔的阻燃黏胶纤维混纺织物所替代。因阻燃黏胶纤维不仅具有阻燃性能，还具有普通黏胶纤维的优良染色性能和光泽，织物华贵艳丽，是大型客机和高级旅游饭店装饰用布的理想材料。

5）填料用黏胶纤维　填料用黏胶纤维是切碎的工业用黏胶复合丝。黏胶纤维填料的特点是长度均匀、不结块、不变硬、使用期长。

在楔式皮条中利用黏胶纤维填料，可使帘线织物结构转变成帘线绳结构，皮条的横向刚性提高，从而使皮条的使用期限增加1倍。在美国、法国、意大利、日本、俄罗斯等工业发达国家都选用黏胶纤维与其他纤维素纤维作为橡胶填料。另外，黏胶纤维填料还用于制作吸声板或隔声板及其他制品。

6）医用黏胶纤维　黏胶纤维在医疗卫生方面的应用非常广泛，几乎包括所有的医疗卫生纺织用品。最近，国外又开发了两种独具特色的医用黏胶纤维制品。

① 可吸收的手术缝合线　黏胶纤维无毒、卫生性能好。由一定数目的单丝捻制的黏胶纤维线，经过有机溶剂的化学处理，可以制成具有足够强力并能为人体自然吸收的外科手术缝合线，从而避免了使用传统手术缝合线需要拆线的手术过程和给病人带来的痛苦。

② 外科手术用纱巾　在黏胶原液中渗入大量硫酸钡，可制造出X射线不能透过的黏胶纤维。用这类纤维制作的外科手术用纱布，一旦在手术过程中不慎遗留在患者体内，能够由X射线来确定其位置。

7）产业用黏胶纤维非织造布　黏胶纤维适合于大多数非织造布的制作方法，它是黏合织物尤其是浸渍法的主要原料。在干法成网中，黏胶纤维可以与热塑性的醋酯、聚乙烯、聚酯、聚丙烯等纤维进行热压黏合形成基布。

由于黏胶纤维具有良好的吸湿性、吸附性和可加工性，在工业上适于作过滤布和毡垫等。特别是因黏胶纤维的染色性能和光泽好，能赋予非织造布理想的色泽效果，是建筑装饰织物的首选材料。又由于黏胶纤维无毒、价廉易得，其废弃物燃烧或埋在地下不会产生有害物质污染环境，因此适于用作“用即弃”型非织造布制品，在非织造布方面的应用见表3.4-13。

表3.4-13　黏胶纤维非织造布产品及应用

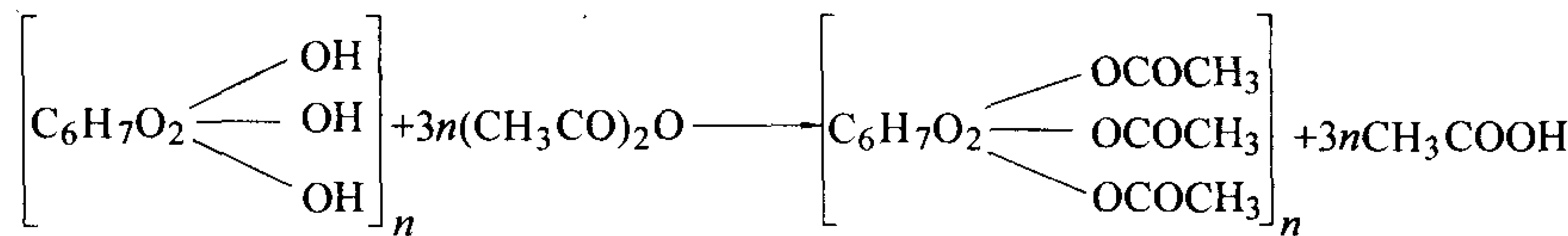
类别	应用
医疗卫生	卫生巾、尿布、失禁尿垫、手术衣帽、医用纱布、一次性手术衣、外科用敷料布、医用胶布、底布、消毒擦手巾、绷带、伤口软垫、折叠纱布垫、药用棉球
装饰布	贴墙纸
生活用品	露营及野餐用台布，用即弃型餐巾、湿揩布、干揩布，非织造布内衣
高科技领域	绦热材料（宇航、航空等）、耐高温材料

2　醋酯纤维

2.1　结构与性能

2.1.1　结构

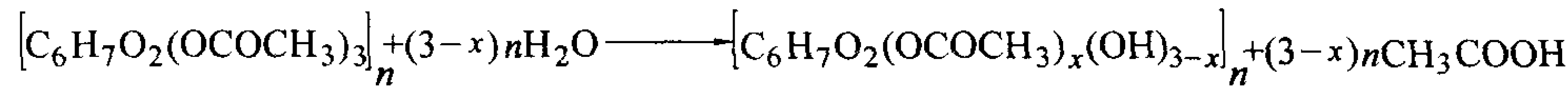
当纤维素用醋酐处理时，能生成纤维素醋酸酯，这就是醋酸纤维素，其组成可以用普通化学反应方程式来表示：



$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right]_n+3n(CH_3CO)_2O\longrightarrow\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}\right]_n+3nCH_3COOH$$

该反应过程在化学上称为乙酰化或酯化或醋化，生成的醋酸酯叫作三醋酸纤维素，就是一个葡萄糖核上有三个羟基被酯化，或称酯化度为3.0。由于三醋酸纤维素在许多溶剂中不溶解，又缺乏可塑性，在工业上用途不大，必须经过部分水解，使它成为2~3之间酯化度的醋酸纤维素，这样的组成，在丙酮中可以全部溶解。

水解的化学反应式为：



$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n+(3-x)nH_2O\longrightarrow[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x(OH)_{3-x}]_n+(3-x)nCH_3COOH$$

式中，x 为酯化度。

在水解过程中，可以产生各种不同酯化度的醋酸纤维素。酯化度一般用乙酰基或乙酸含量表示。

2.1.2　性能

（1）物理性能

醋酯纤维的应力-应变曲线表明，其强度为1.1 cN/dtex。与聚酯纤维相比，醋酯纤维是一种较低强度的纤维，因此在工业中的应用受到一定限制，而在传统的衬里和服装方面的应用则比较广泛，尤其是在仿麂皮表面整理和起绒织物方面，醋酯纤维占有得天独厚的优势。醋酯纤维的弹性模量低，因此也使其织物具有柔软的手感和优良的悬垂性。商品醋酯纤维的某些特性见表3.4-14。

表3.4-14　醋酯纤维的性能

性能	数值
强度/CN·dtex^{-1}	1.1~1.2
断裂伸长/%	25~45
相对密度	1.32
初始模量/CN·dtex^{-1}	22~31
沸水收缩率/%	0.5~2.0

由于醋酯纤维是一种无定形的天然聚合物，所以在高温和潮湿条件下，它具有低的剩余收缩率。然而，在洗涤或干

洗过程中，织物结构和工艺条件是影响织物收缩性能的重要因素。醋酯纤维不能热定形，这种面料的服装可以干洗。

多数天然纤维中所含有的纤维素决定着纤维的特性。醋酯纤维是一种亲水性纤维，其回潮率为6.5%，与漂白棉相似。醋酯纤维的吸湿性比合成纤维高，比真丝和黏胶纤维低，故脱水干燥容易。由于它的膨润度小，所以洗涤后几乎不收缩。

醋酯纤维也是一种热塑性纤维，软化点在190~205℃范围内，熔点约在260℃。力学性能随温度而有适度变化，但在常温下贮存或使用对其强力不会有损伤。

醋酯丝的耐磨性较差，因此在制织过程中应该避免长时间的拉伸变形，否则会影响织物的耐磨性。醋酯纤维是导电性较差的纤维，因此是优秀的绝缘材料。

根据对强度保留率的测定，曝晒后醋酯纤维的光化作用与棉和人造丝相似，但不如聚酯和丙烯腈纤维高。曾研制了含紫外线抑制剂的醋酯纱线，用于窗帘及装饰织物。醋酯纤维的耐光牢度性能取决于染料和染色工艺的选择，进入纤维内的染料也能提高耐日光性。

(2) 化学性能

醋酯纤维的化学性能主要是指醋酯纤维耐酸、耐碱、耐盐及耐有机溶剂的性能。

1) 耐酸性能　二醋酯、三醋酯纤维均溶于浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸。10%的硫酸对三醋酯纤维无影响；二醋酯纤维在5%的硫酸、5%甲酸、5%醋酸中80℃、处理60 min，其光泽、强力、伸长等均无变化。但是微量的硫酸长时间地残留在织物上，则会使织物强力下降。10%的盐酸对三醋酯纤维无影响。二醋酯纤维在80℃、3%、5%的盐酸中，分别处理40 min、20 min，对纤维的强力无影响。盐酸对于二醋酯纤维的安全极限如图3.4-5所示。

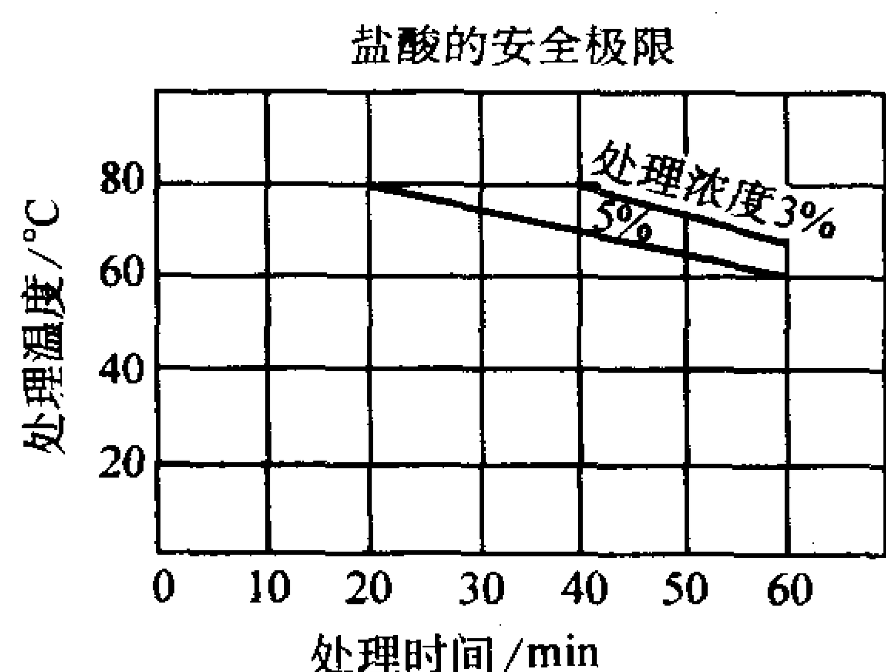


图3.4-5　盐酸对二醋酯纤维的安全极限

2) 耐碱性能　醋酯纤维是纤维素的醋酸酯，酯键不耐碱，遇强碱会引起皂化水解。三醋酯纤维由于大分子的规整性较好，结晶度较高，因此具有一定的耐碱能力。2%的烧碱对三醋酯纤维的强力无影响；而二醋酯纤维对碱较敏感，遇强碱极易皂化水解。烧碱、纯碱对二醋酯纤维的安全极限如图3.4-6和图3.4-7所示。

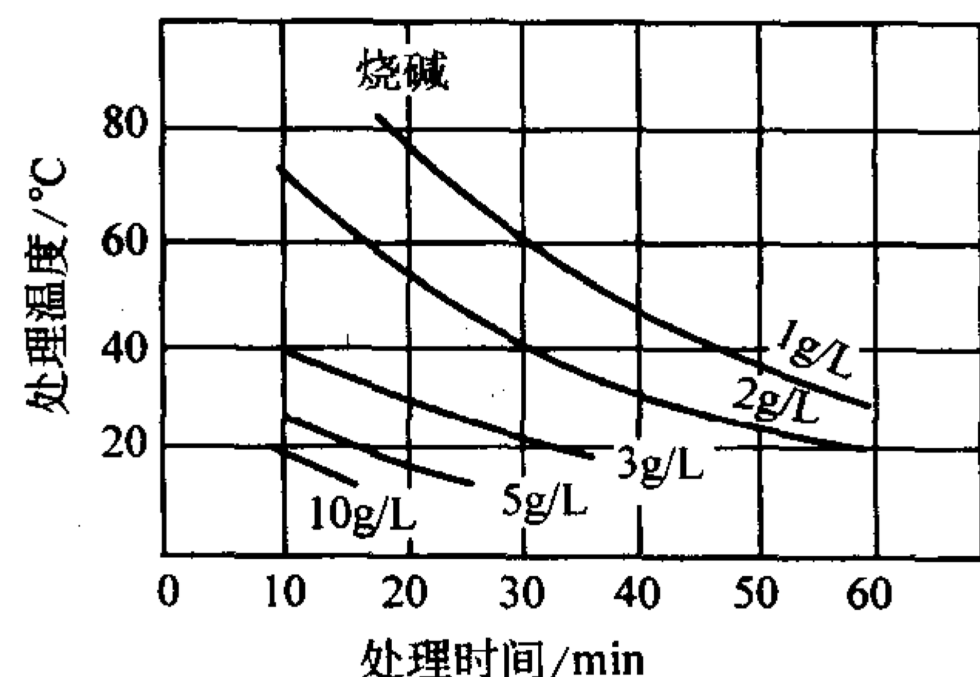


图3.4-6　烧碱对二醋酯纤维的安全极限

1 g/L的烧碱于80℃的温度下处理10 min，对二醋酯纤维的各项指标影响不大；5 g/L的烧碱于80℃的温度下处理20~25 min，对二醋酯纤维的丝质无影响。上述各类碱剂对于二醋酯、三醋酯纤维的安全极限，是制定其精练工艺条件的依据。

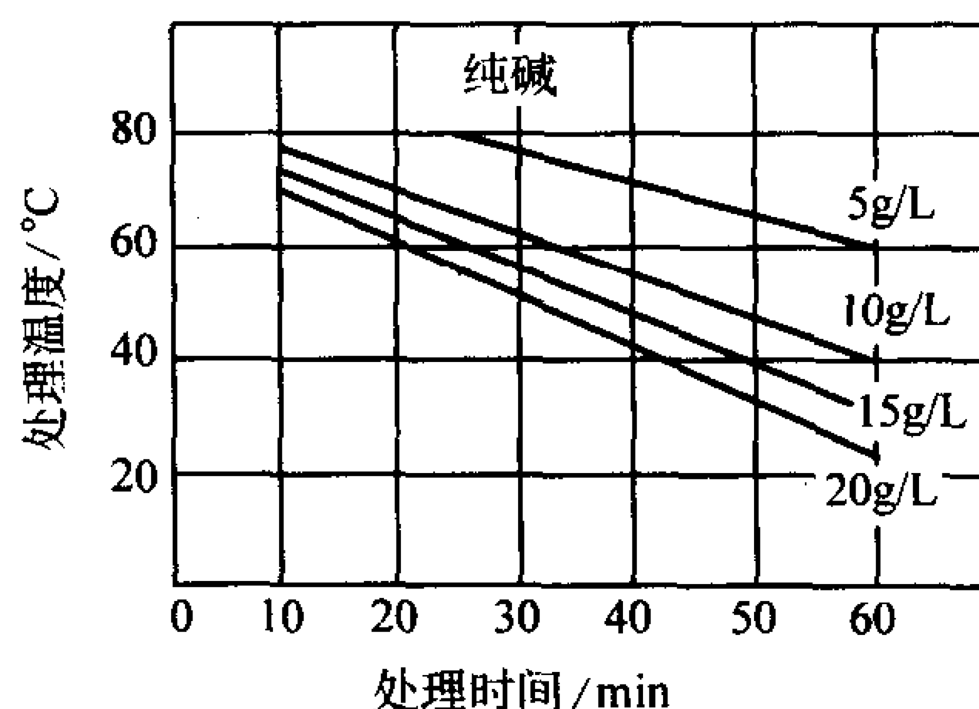


图3.4-7　纯碱对二醋酯纤维的安全极限

3) 各类盐的影响　醋酯纤维织物在50 g/L的食盐（NaCl）、硫酸钠（Na_2SO_4）、硫氰酸铵（NH_4CNS）溶液中在80℃条件下处理60 min，对织物无影响。醋酯纤维织物在20 g/L的醋酸钠（CH_3COONa）、磷酸二氢钠（NaH_2PO_4）溶液中80℃的条件下处理60 min，对织物也无影响。可见醋酯纤维与黏胶纤维交织时，在染浴中加入直接染料的促染剂如食盐、硫酸钠等助剂，对醋酯纤维的各项指标是无影响的。

4) 有机溶剂的作用　二醋酯纤维溶解于丙酮、冰醋酸，不溶于乙醇、苯、四氯乙烯等溶剂。

三醋酯纤维溶解于二氯甲烷、三氯甲烷、冰醋酸、四氯乙烷，溶于高温下的二甲基亚砜溶液，但不溶于丙酮等有机溶剂。

5) 耐日光性　醋酯纤维的耐光性较好，经一般光照，强力基本上不变，醋酯纤维（有光）织物在通过玻璃日光照射后，织物的强力损失比棉、黏胶丝织物小，无光醋酯丝（TiO_2消光）。由于含有少量的金属氧化物，其耐光性与有光织物相似，醋酯纤维日光脆化前后的强力和伸长率见表3.4-15。

表3.4-15　醋酯纤维日光脆化前后的强力和伸长率

名称	脆化前	脆化后	降低率/%
纤度/dtex	3.74	3.74	—
强力/cN·dtex^{-1}	1.172±0.071	0.988±0.05	16
伸长率/%	29.5	19.1	35

2.2 品种

醋纤长丝具有优良的服用纤维所需的物理力学性能，为便于比较，将醋纤长丝与黏胶长丝、家蚕丝的物理力学性能同时列于表3.4-16。

由表中数据可知，以纤维素为基本骨架的醋纤长丝，具备纤维素纤维的基本特征。从总体上看，强度偏低、伸度大、湿强度低、初始模数小、回潮率较大。从所有物理力学性能的全面比较可知，很显然醋纤长丝的性能更接近于真丝，湿润状态下的性能（湿强、湿伸、回潮率）、相对钩接强度与打结强度、弹性恢复率以及纤维的柔性（初始模数小）等，醋纤长丝与真丝相差不大，尤其是纤维的外观、光泽、触感（柔软滑爽）等极为相似。因此，醋纤长丝在化学纤维中最酷似真丝。不仅如此，醋纤长丝不易受水浸湿，不易起皱及良好的热塑性等特性，是黏胶长丝和真丝所不具备的。醋纤长丝具备的这些特性，使其应用领域逐渐拓宽，售价也逐步提高，国内部分企业以黏胶长丝1.5倍的价格进口

醋纤长丝或其复合丝。由此可见，将醋纤长丝等同于黏胶长丝，或认为醋纤长丝是黏胶长丝的代用品的想法是不切合实际的。

醋酯纤维短丝一般通过制成无纺布用作卫生材料或同棉混纺加工成性能优良的织物。

表 3.4-16 醋纤长丝与黏胶长丝、家蚕丝物理力学性能的比较

项目		纤维品种		
		黏胶长丝	醋纤长丝	家蚕丝
断裂强度 /cN·dtex⁻¹	干态	1.5～2.0	1.1～1.2	3.0～3.5
	湿态	0.7～1.1	0.6～0.8	1.8～2.5
相对湿强度/%		45～55	60～64	70
相对钩接强度/%		30～65	70～95	60～80
相对打结强度/%		45～60	60～80	80～85
断裂伸长率 /%	干态	10～24	25～35	15～25
	湿态	24～35	30～45	27～33
弹性恢复率（3%伸长/%）		60～80	80～90	54～55（8%伸长）
初始模量/（cN/dtex）		57～75	26.4～39.6	44～88
密度/（g/cm³）		1.50～1.52	1.32	1.33～1.45
回潮率 /%	20℃，65%相对湿度	12～14	6.0～7.0	9
	20℃，90%相对湿度	25～30	10.0～11.0	36～37（100%湿度）
耐热性		不软化，不熔融，260～300℃开始变色分解	软化点：200～230℃ 熔点：260℃	235℃分解 270～465℃燃烧

2.3 改性

2.3.1 差别化醋酯

为了提高醋酯的附加价值，各纺织公司并不满足于上述醋酯具有的舒适性和功能性，而是各展所长，以市场需要为导向，推出各种各具特色的醋酯差别化新产品。具有代表性的差别化醋酯新产品如下。

1）高度干度材料 Recrem　日本三菱黏胶公司开发的三醋酯纤维系 Soaron 新系列产品有三大感性待征：即干燥感、悬垂性和发色性。Recrem 用于 Soaron 系列产品之一，以突出干燥感著称。三菱黏胶公司原来从事赋予纤维以身骨和爽挺感的异型断面的研究，它着眼于丝的侧面，采用特殊的纺丝技术，使纤维一根根有自然流动的沟，从而开发了多沟脉动型侧面丝 Recrem。与常规丝相比，其耐磨性、弹性模量、弯曲硬度较小。这是因为原丝侧面的多沟脉动之故，因而兼有常规丝所不具备的超干燥感、自然的悬垂性和柔软感。

2）正规悬垂材料 Zelga　目前，醋酯纤维也有不少不尽如人意之处。其中之一就是悬垂性亟待提高。最近，日本三菱黏胶公司开发的高悬垂性醋酯纤维 Zelga，正是为了满足消费者这方面的要求。

Zelga 的开发方法是：在醋酯纤维中添加高密度无机物10%～30%（质量分数），借以使醋酯纤维高密度化，可使醋酯纤维摇身一变，既有丰富的悬垂性，又有新的清凉感。开发的关键在于：虽然无机物的添加率高达 10%～30%（质量分数），但基本上仍能保持常规醋酯纤维的纺丝性、后加工的稳定性，几乎无损光泽等质量和醋酯丝的韧度。

为了有效地利用 Zelga 的特性，表现丰富的悬垂性，织物的规格占重要的地位。作为基础评价的妇女女罩衫等薄织物规格，从各个角度比较常规丝和 Zelga 的悬垂性能，被确认为是有效果的。可以这个结果为基础，对织物的组织、丝线加工、涤纶等做进一步的探讨，进行具有优良悬垂性能的纺织品的开发。

Zelga 的纤维极薄，表面纤维素化。经酶处理，除了有减量效果以外，还可在纤维表面上发现微穴，借以不仅使干燥感和悬垂性进一步显著，而且使醋酯纤维的深色性更优，从而有利于这种高悬垂性醋酯纤维附加价值的进一步提高。

3）超微卷缩醋酯纤维　日本三菱黏胶公司还开发了超微卷缩的二醋酯纤维。一般在各种化纤上形成的卷缩数仅为 5 000 个/m 左右，而上述超微卷缩的二醋酯纤维的卷缩数竟达 10 000～20 000 个/m，这是采用常规技术达不到的，而且卷缩极坚牢。这种触感和视感均优的新材料因具有下列价值而脍炙人口。

① 由于采用无规的且超微细的卷缩构造，创造出细腻、高质感的蚕丝般的手感。

② 因纤维表面光的反射降低，被染物色泽深度增加。

2.3.2 新型抗菌醋酯纤维

Microsafe，这种抗菌醋酯纤维是由 Hoechst 集团分部 Trevira 在美国开发的。这种纤维所具有的潜力远远超过它最初在、长跑短装、鞋及其他运动服等方面的作用。

高性能服装、绷带、食品工业用的揩布、床上用品、内衣、医用材料以至于铺地材料等方面都是其新的应用领域。据称，这种纤维可持续控制革兰阳性和革兰阴性细菌以及真菌、霉菌和酵母菌等各种细菌的生长。

据称，Microsafe 适用于保健、食品行业、饭店以及其他卫生条件要求较高的公共设施，这种纤维可控制因细菌造成的臭味和污染，并可防止因真菌和霉菌而造成的分解。

Microsafe 一般有短纤和长丝两种类型。415 型为短纤，市售产品为 2.0 dtex，3.3 dtex 和 6.1 dtex 有光短纤，其强力为 1.06～1.24 cN/dtex，伸长为 25%～45%，软化温度为 181～204℃，熔点为 260℃，相对密度为 1.32。480 型为有光长丝，其强力和伸长与 415 型短纤相同，初始模量为 22～31 cN/dtex，收缩率为 0.5%～2.0%。纤度范围为 61～167 dtex 的长丝（0.2 捻/in）可做成锥形筒、卷绕成分条整经轴或特里科经编轴。

Microsafe 产品的抗菌性能是由于采用了美国 Microban 产品公司开发的苯氧基氯化物添加剂，这种添加剂以 Irgasan DP 3000 为基础，即 Ciba－Geigy（汽巴－嘉基）公司销售的化合物——二氯苯氧氯酚（triclosan）。

二氯苯氧氯酚应用范围很广，可用于如牙膏、外科手术用清洁剂等各种各样的产品。美国 Microban 公司经过长期研

究，发明了将二氯苯氧酚结合到纤维和塑料中的方法。目前已在美国环保局登记注册，将其用于纤维中。Microban 的产品（以下简称 Microban）基本上是一种薄细胞渗透剂，而不是影响的有毒物质，据称，其作用是通过隔断细胞膜，打乱细胞的代谢作用，最终导致细菌死亡。

Microban 不能破坏红细胞的细胞膜，因为红细胞的细胞膜较厚。据 Trevira 称，Microban 无毒，无致变和致畸作用，既不是致癌物，也不会引起皮肤过敏，因而对人类和动物是安全的。

Microsafe，这种抗菌醋酯纤维的永久性抗菌性能是通过纤维在挤压成形前将 Microban 制剂加入到醋酯纤维浓溶液中形成的。醋酯碎片和抗菌剂（Microban）在溶剂中均匀混合，得到一种均相混合物。当此溶液被输送至喷丝头，从喷丝头喷出后进入加热的纺丝甬道，溶剂迅速蒸发，纤维成形。

在此过程中，添加物分散在纤维内部，溶剂进行回收，纤维可制成短纤或长丝形式。这种醋酯纤维具有开孔结构，非常适宜于与 Microban 相结合，由于该添加剂不溶于水，因此不受水洗的影响，如果纤维表面的添加剂被磨损，其内部的添加剂会迅速贯穿纤维，集中到表面，建立新的平衡。

这种抗菌纤维的抗菌剂载有量可达（2 000 ~ 20 000）$\times 10^{-6}$，其添加剂的实际载有量可根据纤维的用途进行调整。可根据所针对的微生物，产品的预期使用寿命，纺织加工设备的混合能力，产品的结构和组成来确定抗菌纤维所需的比例和纤维的 Microban 载有量。

对于某些应用，少至 300×10^{-6} 的 Microban 已足以抑制革兰阳性细菌。一般来讲，Microban 载质量达（750 ~ 1 000）$\times 10^{-6}$ 即可对包括革兰阳性和革兰阴性细菌在内的范围较广的细菌有抑制作用。

如果要抑制具有特殊活力的细菌，或者这种醋酯纤维要与仰制抗菌剂泳移的纤维混合，又或者最终产品要求多次洗涤，则抗菌剂载有量需达到 $4\ 000 \times 10^{-6}$，由于真菌和霉菌的细胞壁很厚，欲达到控制其生长的目的，则要求抗菌剂载有量高达（3 000 ~ 5 000）$\times 10^{-6}$。

Trevira 阻燃聚酯和 Microsafe 的混纺织物，既具有前者的阻燃性能，又具有后者的抗菌性能。在美国，其样品已圆满通过家用纺织品、装饰用布和地毯的 NFPA701 防火性能试验以及 AATCC 试验方法 147—1993 试验的抗菌活性评定。Hoechst 公司认为该织物在医药及医院设施方面具有广阔的市场。

目前，已制成多种以 Microsafe 为基础的各种医用纱布和绷带，并对一些感染机体进行了包扎试验，证明是有效的。例如一种 Microsafe 非织造纱布，即便洗涤 200 次以后，仍能保持永久性的细菌抑制作用。

Microsafe 纤维可与聚酯、尼龙、棉、聚丙烯腈及其他纤维，甚至可与牛皮纸浆粕相混合，混合时，只需掺入很少的 Microsafe，不会损害与之混合的纤维的性能。当然，上述纤维中某些纤维会较另一些纤维更有利于抗菌剂的泳移，从而加强最终产品的抗菌效果。

目前世界醋纤长丝主要的生产国与消费国，如美、日、意、英、韩等国家，致力于更深层次的研究，开发其他纤维不可代替的商品领域，保持正常适合的需给，确立稀有价值观、高级感及处理安全感，以确保小型纤维在竞争中的地位。

2.4 用途

醋酯纤维的染色性能好，织物色彩鲜艳，外观明亮，但其强力较低，其应用领域主要有以下几个方面。

2.4.1 绒织物

丝绒织物因其高雅华贵的外观、良好的悬垂性，近年来畅销国内外，形成了一股“丝绒热”。丝绒织物的绒毛要求色泽鲜艳、光泽明亮，而对强力要求不高，因而醋纤丝作为乔其绒、利亚绒、彩经绒等各类绒类织物的绒毛是十分适合的。

2.4.2 装饰用绸

随着居室都市化潮流的发展，装饰用绸的开发日益受到重视，系列窗帘绸、高档窗帘绸在市场上销售看好，墙贴绸也在高档宾馆和超消费居室中获得广泛应用。对这些装饰用绸的强力要求不高，但要求色泽鲜艳，明亮度要好，因而醋纤丝在装饰用绸的开发中可大显身手。此外，箱里绸、薄册面料和锦旗等也可采用醋纤丝开发。

2.4.3 高档里子料

服装西装化是全球的趋势，高档西装应配用高档的里子料。醋纤丝里子料手感柔软、滑爽、悬垂性良好，不起皱、不变形，因而成为高档服装（尤其是西装）首选的里子料。

2.4.4 绣制品底料

我国绣制品在世界享有盛名，国内戏装、出口绣制品用量越来越大，若采用醋纤织成绸缎，定能使我国的绣制品锦上添花。

2.4.5 缎类织物和编织物

醋纤长丝缎类织物酷似真丝织物，其他化纤不可比拟；作为辅助材料的包缠带、印花标签布，以其特有的性能具有稳定的市场。而醋纤长丝织物的立绒产品——长毛绒、天鹅绒、仿麂皮织物等，均具有特殊的外观，颜色鲜艳、光泽柔和、悬垂性良好，给人以充分的美感。

2.4.6 轧纹绸

醋纤为热塑性纤维，织物可在一定温度下，经花辊筒挤轧而压出永久性的各种花纹和图案，特别是用醋纤做绒经的丝绒织物，花辊筒挤轧绒毛压出的花纹立体感强且不易消失，这种轧花绒深受消费者欢迎；在醋纤丝织成的锻纹织物上，亦可轧出不会消失的花纹。经轧纹的丝绸和丝绒还可遮盖织物上不明显的经柳、横档及一些小疵点，是丝绸分档使用的好途径。

2.4.7 时装及高级服装面料

利用醋纤丝的优异性能和良好的混纤性能，与涤纶长丝、锦纶长丝、真丝等复合制成复合丝，织造各种男女时装、男女礼服、休闲服、高级运动服及高档西装面料，因风格高雅独特，很受消费者欢迎，是新型合成纤维产品的典型一例。醋纤长丝、醋纤复合丝或与其他丝类的交织物，经碱减量处理和后整理，可达到与真丝以假乱真的效果，甚至超过真丝织物的服用性能。

3 铜氨纤维

3.1 结构与性能

铜氨纤维即再生纤维素，其结构参见第 3 卷第 4 章第 1 节纤维素结构，这里不再赘述。

铜氨纤维的性能与其他几种纤维的性能比较见表 3.4-17。

由表 3.4-17 可知，铜氨短纤的性能与真丝接近。铜氨纤维的截面呈近似圆形，强度高，颜色洁白，光泽柔和悦目，手感柔软；表面多孔，无皮层，所以具有优越的染色性能，吸湿，吸水；其体积质量较黏胶、真丝、涤纶等大，因此极具悬垂感；其回潮率较高，仅次于羊毛，与丝相等，而高于棉及其他化纤，因而吸湿效率高，使人们穿着更具舒适感。

表 3.4-17 几种纤维的性能比较

项目	铜氨短纤	铜氨长丝	黏胶	棉	真丝	涤纶
强度 /cN·dtex^{-1}	2.6~3.0	1.6~2.4	2.2~2.6	2.0~2.4	2.6~3.5	4.0~5.2
撕裂伸长率 /%	14~16	10~17	20~25	7~9	15~25	44~45
湿态强度 /cN·dtex^{-1}	1.8~2.2	1.0~1.7	1.0~1.5	2.6~3.5	1.9~2.5	4.0~5.2
湿态伸长率 /%	25~28	15~27	25~30	12~14	27~33	44~52
回潮率/%	11	11	13	8.5	11	0.4
体积质量 /g·cm^{-3}	1.5	1.5	1.38	1.54	1.33	1.38

铜氨纤维的性能与黏胶纤维大致相同，但两者存在以下差别。

1）铜氨丝的强度比黏胶丝高，但其伸长率比黏胶丝低。在生产过程中，其浆丝伸长、张力等均比黏胶丝容易控制，绸面光洁而平整。由于伸长率低，加工收缩率一般比黏胶丝大2.5%~3%，故需要调整浆伸织缩及坯绸幅宽等参变数。

2）铜氨丝均为无捻丝，且复丝的单丝根数比同规格的黏胶丝要多。所以产品手感柔软，绸面细洁而丰满，吸色性和毛细效应都比较好，染色的色调较深。但其易产生色花，单丝强力较低，容易起毛。

3）铜氨丝的含油量要比黏胶丝高2倍左右，这对无捻铜氨丝减少相互粘连是有利的。但含油量过多，对浆丝时的吸浆量有影响，同时在练染过程中也不易清除干净。

4）染色性差异

铜氨长丝与黏胶人造丝比较，前者的染色速度快，饱和上染量高，所以染色时间也可以缩短。

3.2 品种

由苏州新光丝织厂承担的新产品开发项目"新铜氨纤维产品"开发研究，已通过专家鉴定。新铜氨纤维是国际上近几年开发的无污染的人造纤维，它不但具有黏胶纤维优良的透气、吸湿、服用舒适等特点，在强力、耐磨、柔软等方面优于黏胶纤维。苏州新光丝织厂研制的"铜氨纺"、"铜氨绉"两个新品种是在喷气织机上开发的，攻克了纤维特殊带来的整浆以及织造工序中易伸长、回弹大、纬向收缩大、张力控制难、布边易滑脱等关键技术；产品手感软糯、悬垂性好、光泽柔和、风格独特，属国内领先水平。深受国内外客户的好评，经济效益和市场前景十分看好。

3.3 改性

铜氨纤维是将纤维素原料溶解于铜氨溶液中经湿法纺丝制得的纤维，在精炼过程中洗除杂质后可将铜残留于纤维中赋予纤维以功能性。铜化物还原后会以金属铜的形式存在于纤维中，使纤维具有导电性。目前的产品是含有 CuS 的纤维，兼具导电性和抗菌性。它的导电性除因 CuS 存在以外，还因其优良的吸湿和放电性能，其比电阻值在 10^{-1}~10 Ω·cm 之间，具有与金属纤维、镀金属纤维及混入炭粉的导电纤维相近的导电性能。且具有上述纤维不具备的优良纺织加工性能和耐洗性能。若将其短纤维与合纤混纺或是长丝交织，可制作抗静电服装用衣料。其短纤维与其他合成纤维还可制作复合非织造布及纸张。此外，还可望在抗静电导线、抗静电薄膜、地毯基布等方面得到应用。

含 CuS 的纤维不仅具有导电性，而且具有抗菌性。利用这一特点，可将该纤维与各种合成纤维或羊毛等混纺制成抗菌袜子，还可用作鞋的内装材料及抗菌壁纸、地毯等产品。

这种含 CuS 的纤维素纤维的 LOI 值为 30~35，具有难燃性和消火性。若与其他难燃性或耐热性纤维混纺，则可制得兼具抗静电性、难燃性及耐热性的防护材料。

3.4 用途

随着生活水平的不断提高，绿色纤维越来越受到人们的关注，Tencel、Modal 等纤维产品越来越多。一些开发商为满足消费者"新、奇、特"的穿着心理，推出了铜氨短纤。人们对铜氨长丝（Bemberg）早已有所认识，它是最好的里衬材料。铜氨短纤具有丝绸般的感觉，具有优越的染色、吸湿性能，极具悬垂感，服用性能近似于丝绸，在服用方面具有一定的发展空间。

4 蛋白质纤维

蛋白质是由许多氨基酸通过酰胺键形成的含氮生物高分子化合物。其分子结构示意图如图 3.4-8 所示。

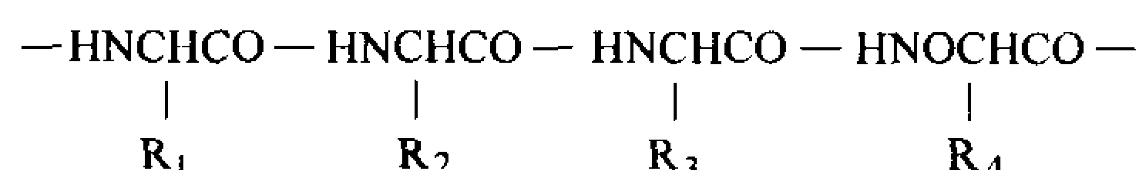


图 3.4-8 蛋白质分子结构示意图
（R_1，R_2，R_3，R_4 为极性或非极性基团）

蛋白质纤维因种类不同，在结构、性能和用途上存在很大差异，因此本节中将根据蛋白质纤维的种类分别叙述其结构与性能、品种、改性和用途。

4.1 牛奶纤维

4.1.1 制备方法

牛奶纤维的纺丝基本上均为溶液纺丝，原液的制备一般有三种：共混法、交联法、接枝共聚法。

共混法，即以牛奶乳酪和聚丙烯腈共混纺丝，通过聚丙烯腈通常的纺丝方法制成纤维。共混法制备方法简单，没有任何化学反应，经过微细结构的研究还发现牛奶乳酪的分散较差，以直径为 30.0~50.0 nm、长度为 100.0 nm 的圆柱状凝聚体分散，分散不均匀影响纤维的质量，失去了牛奶赋予的优良性能。

交联法，即以牛奶乳酪和丙烯腈加入交链剂进行高聚物交联化学反应，制成纤维。采用交联法制备的原液，牛奶乳酪分散均匀，分散颗粒小于 20.0 nm。

接枝共聚法，即以牛奶乳酪和丙烯腈在体系中催化发生高聚物接枝共聚物，制成溶液，纺丝再制成纤维。牛奶乳酪的分散是以分子状均匀地分散在丙烯腈中形成高聚物的，其结合最佳，纤维的质量也最好，但是原液的制备工艺比较复杂。

牛奶纤维制备的工艺流程图如图 3.4-9 所示。

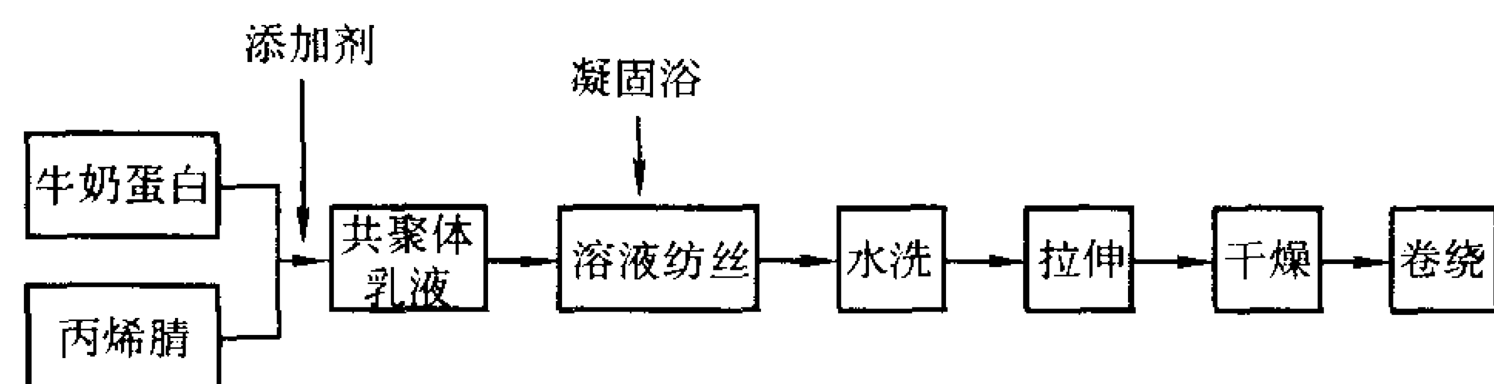


图 3.4-9 牛奶纤维制备的工艺流程

牛奶纤维在日本已有相当长的发展史，直至当前还在进行工业化生产，并处于领先地位。

4.1.2 品种与性能

(1) Chinon 纤维

表 3.4-18 Chinon 纤维的性能

品种	强度/cN·dtex⁻¹			伸长/%		弹性模量/GPa	公定回潮率/%	密度/cm⁻³	沸水收缩率/%
	干	湿	打结	干	湿				
Chinon	3.5~4.5	3.2~4.2	2.0~3.0	15~25	15~25	4~10	5.0	1.22	2.5~4.5

1969年日本东洋纺织公司以牛奶乳酪为蛋白质原料制成了工业化牛奶长丝，商品名为 Chinon，是目前为止世界上唯一用酪蛋白制造的工业化纤维。Chinon 纤维的性能见表3.4-18，其特征如下。

1) 真丝般的手感　用石油制造的合成纤维不光滑，有蜡状感。而 Chinon 具有光滑的手感，触摸时感觉温暖，具有真丝般的手感。另外它手感柔软，易弯曲。

2) 优雅的光泽　Chinon 具有柔和的、优雅的、真丝般的光泽。

3) 极好的保温性　Chinon 具有类似于真丝的低热导率，因此具有非常好的保温特性。与其他纤维不同，Chinon 是用奶制成的。在对织物进行暖凉触感的定量测试中，Chinon 表现出最好的温暖感。温暖感的测试是用手去触摸织物，并测量从手上吸收的热量的变化。越低的值表示材料越温暖。穿着保温性的测试表明，Chinon 比蚕丝絮料的保温性好（见图3.4-10 和图 3.4-11），而蚕丝是被认为在日常使用中保温性最好的絮填材料。

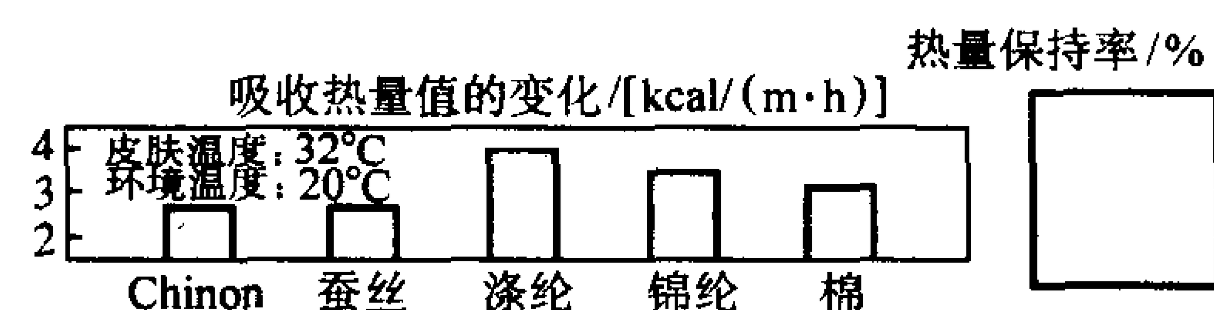


图 3.4-10 Chinon 等纤维的吸收热量值变化

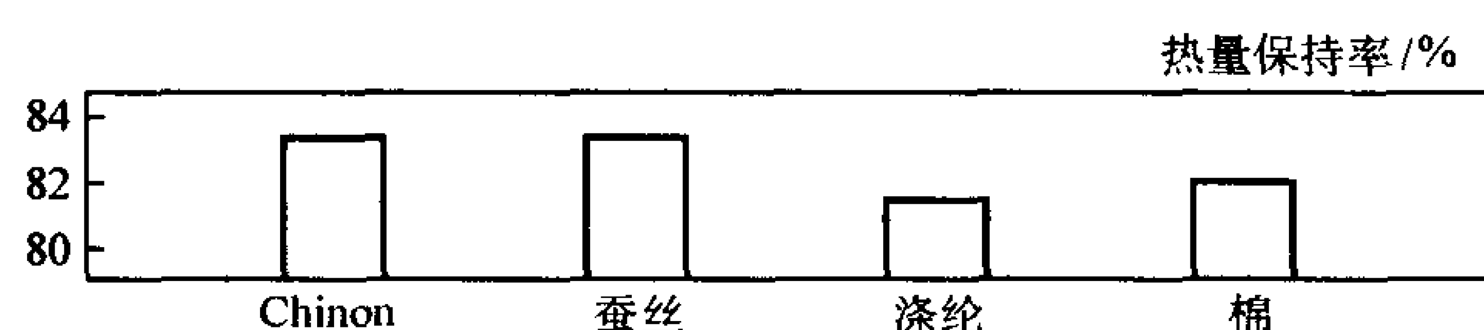


图 3.4-11 Chinon 等纤维的热量保持率

4) 导湿性　Chinon 能快速吸收水分，并且吸湿后能迅速将水分导出。湿润区不会像真丝或棉一样粘贴在身上，且能保持真丝般的光滑和柔顺。从来不会有闷热的不舒服感。

由于 Chinon 是蛋白质纤维，因此具有自然水分保持性和氨基酸的常规性能。穿着 Chinon 不会使皮肤感觉干燥。同时 Chinon 能够迅速吸收并传导汗液，使皮肤保持真丝般的光滑和鲜嫩。人体在皮肤干燥时能渗出水分，而当皮肤由于出汗而有过量水分时又会自行干燥，这是由于皮肤蛋白中氨基酸的作用。由于 Chinon 是用蛋白质制造的纤维，因此也具有同样的水分吸收和扩散性能。

5) 速干性　Chinon 洗后能速干。汗液可被迅速吸收，而保持皮肤干爽舒适。在温度为 20℃，相对湿度为 65%，初始含水率为 40% 的条件下，测量 Chinon 与棉的含水率随时间的变化情况，其结果如图 3.4-12 所示。

6) 丝鸣感　Chinon 与蚕丝一样属于蛋白质纤维，当它产生位移时会发出愉悦的丝鸣响声。

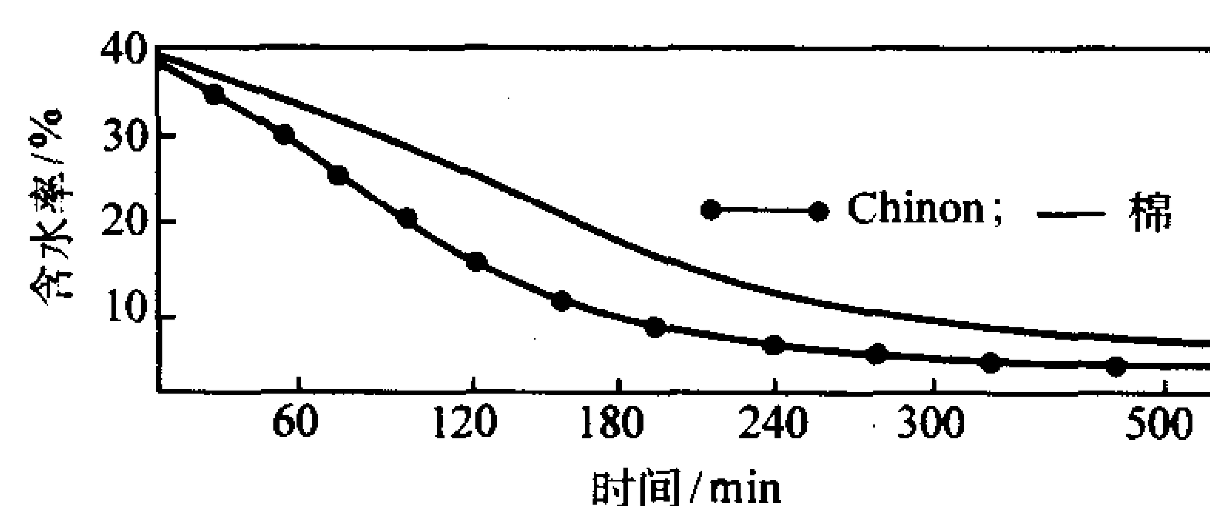


图 3.4-12 与 Chinon 棉的含水率随时间的变化

7) 鲜艳的颜色　Chinon 可采用适合于蚕丝的染料进行染色，工艺简单，可在常温下得到鲜艳、色彩缤纷的颜色。

8) 易保管　真丝的保管很麻烦。而 Chinon 的保管却简单易行，不必担心贮藏过程中泛黄或受虫蛀。

9) 轻盈舒适　Chinon 比蚕丝轻 10%，比涤纶轻 13%，穿着轻盈舒适。

(2) Sinon 纤维

1956年日本开发了组成似真丝结构的新型牛奶长丝，根据真丝是丝素由纤维蛋白质组成，各种氨基酸由肽键联结而形成肽链，再由肽链构成蛋白质。在丝素上存在两种区域，通过文献研究结果表明，它们对纤维性质有影响：一种是肽链排列比较整齐密集，称为结晶区，以结晶结构形式存在，赋予纤维的机械强度等性质。另一种则是肽链排序不整齐，疏松的无定形结构，赋予纤维易变形、手感、染色和质轻的性质。由此启发了可使新制的纤维以牛奶乳酪中提炼的蛋白质作为无定形部分接枝在丙烯腈聚合体中，以丙烯腈作为结晶部分，这种特殊的接枝共聚体取两者性能之优——既具有蛋白质吸水、光泽、手感等特点，又具有一定强度的聚丙烯腈纤维的特点。

众所周知，牛乳含固量为 11.4%，88.6% 为水分，固体成分中 8.1% 为无脂乳固体，3.3% 为脂肪，其中，无脂乳固体包括蛋白质 2.9% 和乳糖 4.5%，其余是维生素和无机质，东洋纺织公司正是利用上述 2.9% 的蛋白质作为制取牛乳纤维 Sinon 的原料。不仅如此，据介绍，东洋纺织公司用作 Sinon 原料的牛乳，仅限于新西兰提供的高纯度、高质量的牛乳，每升牛乳仅能制取 60 g Sinon 纤维。Sinon 纤维的性能见表 3.4-19。

表 3.4-19 Sinon 纤维的性能

品种	强度/cN·dtex⁻¹		伸长/%		平衡回潮率/%		
	干	湿	干	湿	湿度20%	湿度65%	湿度95%
Sinon	3.08~3.96	2.82~3.70	15~25	15~25	2.0~4.0	4.5~5.5	8.0~9.0

牛乳纤维的制取方法是：在牛乳蛋白质溶液中将丙烯腈接枝聚合，然后由细孔（多孔喷嘴）将共聚的聚合物溶液朝凝固液中挤出，凝固后脱溶剂，形成丝条，丝条边延伸边净洗，干燥后将成品丝卷取。

Sinon 的断面呈“眉毛”形的不定形状，侧面呈表面沟

状构造。就强度来说，Sinon 的干、湿强度（cN/dtex）分别为 3.08～3.96 和 2.82～3.70，而蚕丝为 2.64～3.52 和 1.85～2.46，腈纶为 3.08～4.84 和 1.76～3.52，黏胶为 1.50～2.02 和 0.70～1.06，醋酯为 1.06～1.23 和 0.62～0.79，涤纶为 3.78～5.28 和 3.78～5.28。就伸度来说，Sinon 的干、湿伸度（%）分别为 15～25 和 15～25，而蚕丝为 15～25 和 27～33，腈纶为 12～20 和 12～20，黏胶为 18～24 和 24～35，醋酯为 25～35 和 30～45，涤纶为 20～40 和 20～40。就弹性模量（GPa）来说，Sinon 弹性模量为 4～10，蚕丝为 6～12，腈纶为 4～9，黏胶为 8.5～15，醋酯为 3.5～5.5，涤纶为 11～20。就相对密度来说 Sinon 为 1.22，蚕丝为 1.33～1.45，腈纶为 1.14～1.17，黏胶为 1.50～1.52，醋酯为 1.32，涤纶为 1.38。可见 Sinon 的强度和伸度都与蚕丝接近，而相对密度则低于蚕丝。

在相对湿度为 20% 时 Sinon 的平衡水分率（%）为 2.0～4.0，蚕丝为 4～5，腈纶为 0.3～0.5，黏胶为 4.5～6.5，醋酯为 1.2～2.4，涤纶为 0.1～0.3。在相对湿度为 65% 时 Sinon 的平衡水分率（%）为 4.5～5.5，蚕丝为 11.0，腈纶为 1.2～2.0，黏胶为 12～14，醋酯为 6～7，涤纶为 0.4～0.5，棉为 7。在相对湿度为 95% 时 Sinon 的平衡水分率（%）为 8.0～9.0，蚕丝为 36～39，腈纶为 1.5～3.0，黏胶为 25.0～30.0，醋酯为 10.0～11.0，涤纶为 0.6～0.7，棉为 24.0～27.0。

Sinon 的上述本性决定它具有多种优良的功能性。首先，它具有良好的保湿调节作用，这是因为它具有蛋白质所含的 NMF（天然保湿因子）之故；其次，它具有优良的吸水性，干燥速度比棉花快 2 倍；第三，它的放热性能胜过棉，能适应环境变化而减轻人体的不舒适感。

Sinon 因为有独特优雅的光泽，柔软而干燥的手感，吸汗和速干性，适度的保温性和轻松的穿着舒适感，其在市场上的吸引力不言而喻。但是，东洋纺织公司并不因此而满足，为了适应顾客对衣料多样化和差别化的需要，还开发了多种差别化 Sinon 材料，形成系列化 Sinon 材料。如采用假捻加工法使 Sinon 长丝富有弹性；采用异纤度混纤法，实现 Sinon 长丝的匀染化；采用高度复合纺纱法将长丝与短纤复合，制成的复合丝除具匀染外，还有身骨和膨松性；用 Sinon 短纤维以特殊纺纱法纺纱制成的织物，集膨松、柔软和暖感于一身等。至于将 Sinon 长丝与其他如波里诺西克、棉、羊毛、易染涤纶和锦纶纤维等，采用高度复合纺纱法和混纤假捻加工法制取复合织物，发挥了不同纤维的特性。

根据市场的需要，日本东洋纺织公司正将 Sinon 纤维用于内衣、西服、床上用品乃至围巾、毛巾、袜子等小商品。

4.1.3 用途

（1）外衣

由于牛奶纤维具有卓越的自然光泽和水分保持性，因此可用作各种外衣面料。如针织套衫、T恤衫、女式衬衫、牛仔裤、日本和服等。

（2）内衣

由于其自然光泽和水分保持性，牛奶纤维还可广泛应用于内衣和贴身衣服。

（3）寝具

牛奶纤维将湿传导性和温暖感完美地结合起来。日本东洋纺织公司提出将“睡眠舒适指数”作为舒适睡眠的特征值，用以描述从舒适睡眠中醒来后感觉清醒的状况。它测量了被褥和人体之间空间的温度和湿度，并提出对于总体舒适感来说最理想的是温度略高于 (32 ± 1)℃，而湿度略低于 (50 ± 10)%RH。图 3.4-13 和图 3.4-14 可清晰地表明，用 Chinon 制作的寝具，在温度和湿度两方面都具有良好的舒适性。

（4）日常用品

除了可做服装和寝具外，牛奶纤维还可用作日常生活中的许多纺织产品。如短袜和连裤袜；手帕、领带和围巾；浴巾和毛巾；装饰线和针织用纱等。

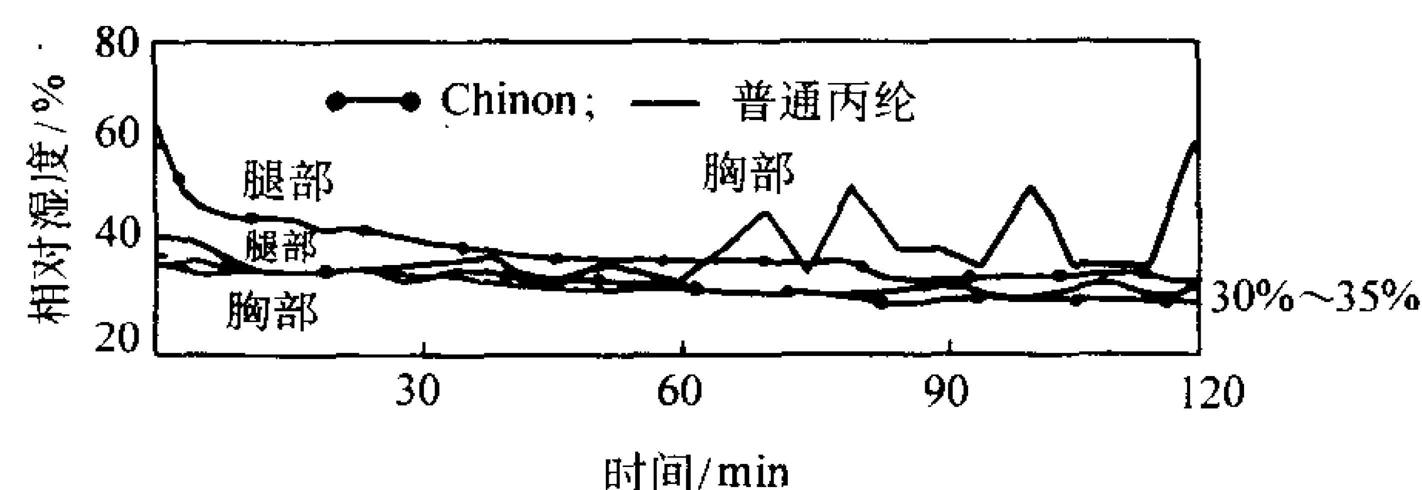


图 3.4-13 用 Chinon 和丙纶制作寝具时相对湿度随时间的变化

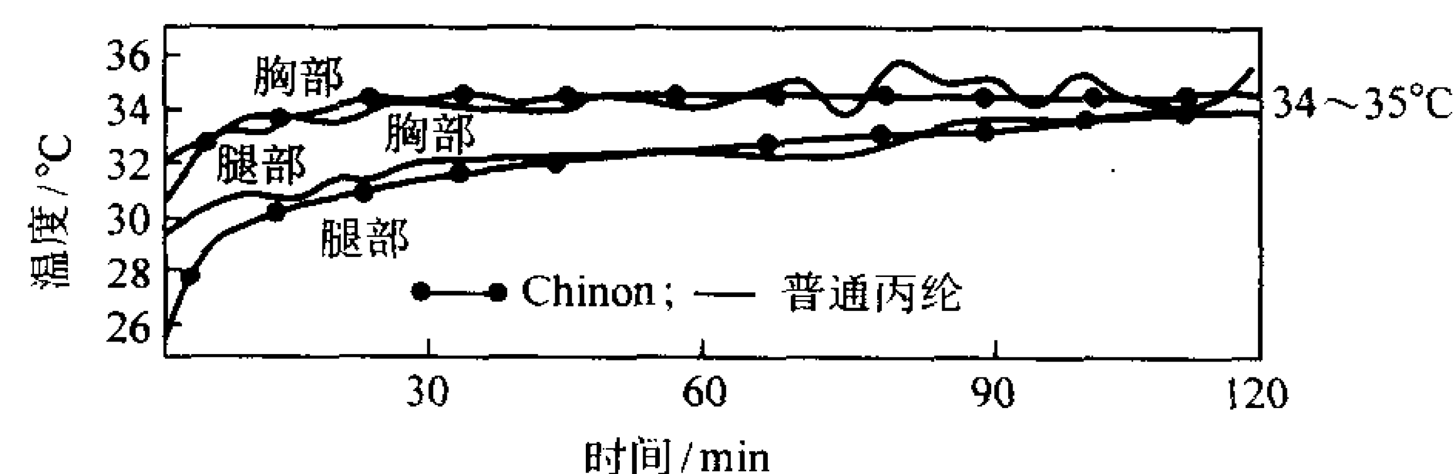


图 3.4-14 用 Chinon 和丙纶制作寝具时温度随时间的变化

4.2 大豆蛋白质纤维

4.2.1 结构与性能

（1）结构

大豆蛋白质纤维的组分是植物蛋白质和聚乙烯醇，植物蛋白质占总量的 23%～55%，聚乙烯醇占总量的 77%～45%。

大豆纤维的红外光谱如图 3.4-15 所示。图中 1 654.8 cm^{-1}、1 438.8 cm^{-1}、1 018.3 cm^{-1}、798.5 cm^{-1} 左右的吸收峰分别是蛋白质分子中酰胺-Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅴ的特征吸收峰；1 130 cm^{-1} 处和 1 142 cm^{-1} 处的吸收峰为聚乙烯醇的 C—C 伸缩振动吸收峰。这些特征吸收峰表明大豆蛋白纤维的主要成分是大豆蛋白质和聚乙烯醇。

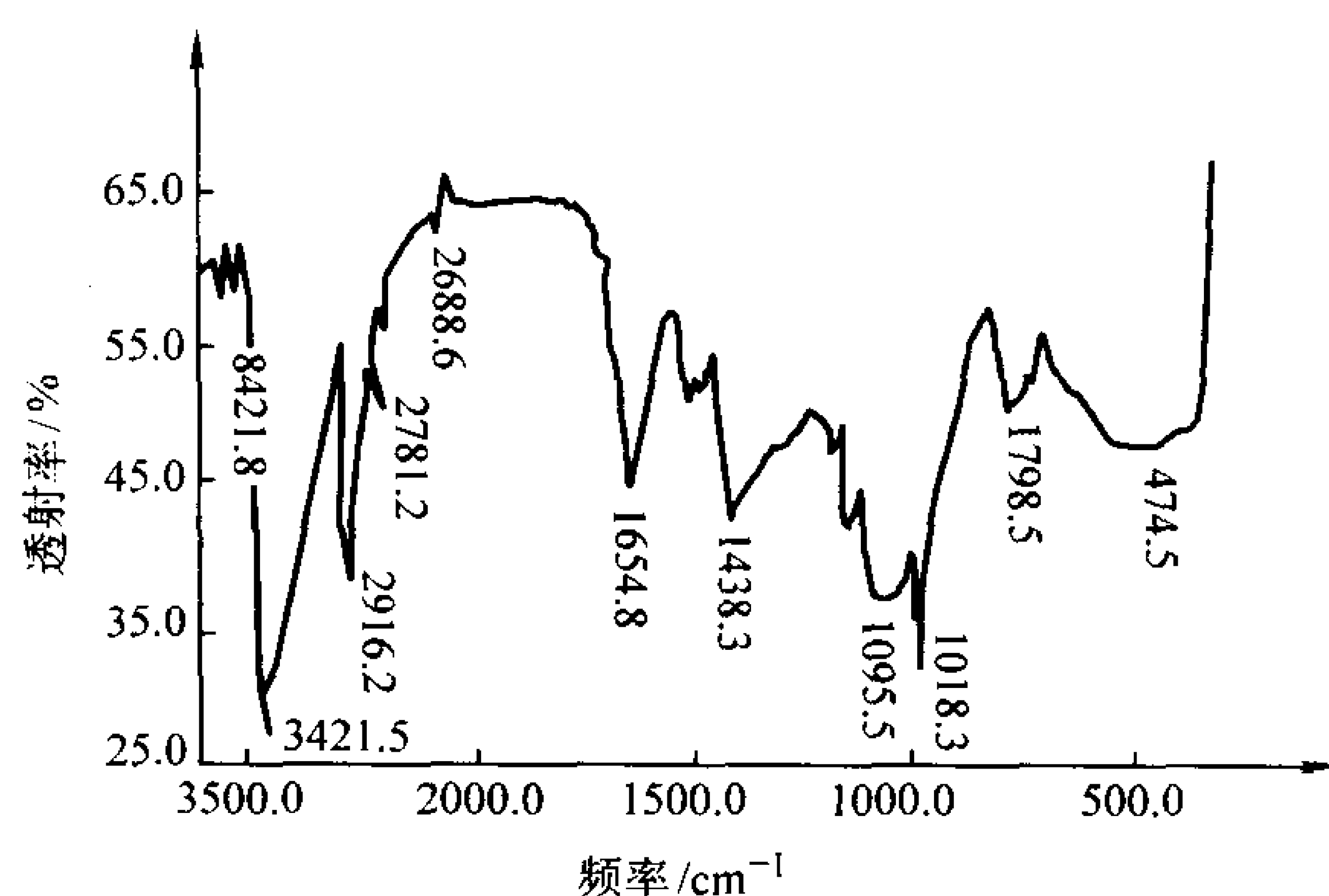


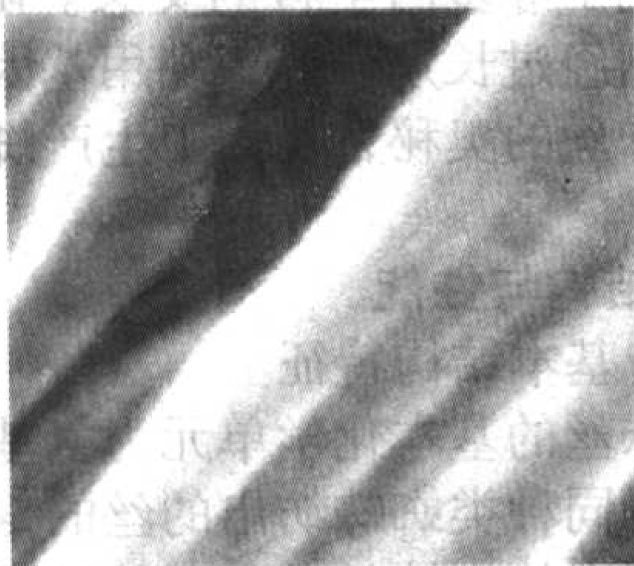
图 3.4-15 大豆纤维的红外光谱分析

大豆纤维截面呈哑铃形（见图 3.4-16）、扁平形或腰圆形，纵向有凹槽，易于吸湿导湿。

在电镜下可观察到大豆纤维的纵向表面为梭子形条纹，其长度约 3～4 μm，宽度及深度约 0.1 μm，同时还可观察到潜在的原纤结构，因此在服用摩擦后易轻度起绒。在光学显微镜下，它具有明显的皮芯结构。皮层结构紧密且厚韧，芯层在凝固浴脱溶剂时形成许多似海绵多孔状孔隙结构。它的分子结构中有多种极性基团，如羟基、缩醛基、氨基等，这些基团的吸色性各有不同。其中羟基为亲水性的，具有与纤

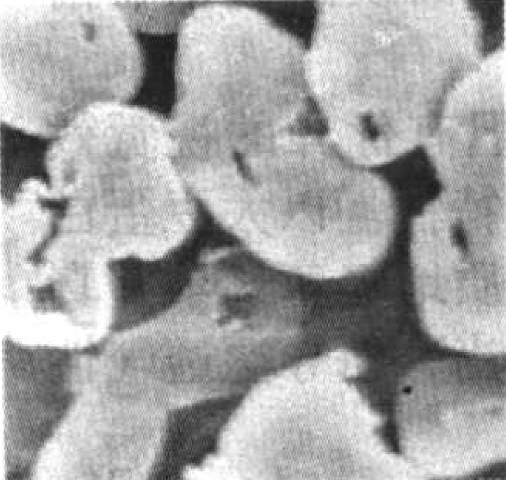
维素纤维相似的染色性能，可选用直接、活性、硫化等染料染色，但是它的反应能力较弱，因此用同样染料染色不如其他纤维素纤维得色深。缩醛基为疏水性基团，可选择分散及中性缝合染料染色；含有氨基也可以选用酸性染料染色。实际上，由于大豆纤维的特殊结构，显示出介于纤维素与化学纤维之间的染色性能，且具有良好的酸、碱稳定性，适用染色的染料范围较广泛。

(2) 物理力学性能



纵向形态图

不光滑，表面沟槽导湿



横截面形态图
截面呈现不规则哑铃形，海岛结构，有细微孔隙，透气导湿

图 3.4-16 纤维结构特性

表 3.4-20 大豆蛋白质纤维与其他纺织纤维的性能比较

性能		大豆纤维	棉	黏胶	蚕丝	羊毛
纤度/dtex		1.27	1.5～2	6～9	15～46	2.8 以下
断裂强度 /cN·dtex⁻¹	干	3.8～4.0	1.9～3.1	1.5～2.0	2.6～3.5	0.9～1.6
	湿	2.5～3.0	2.2～3.1	0.7～1.1	1.9～2.5	0.7～1.3
断裂伸长率 /%	干	18	3～7	25～35	15～25	10～24
	湿	21	—	25～50	27～33	24～35
干断裂延伸度/%		8～21	7～10	18～24	14～25	25～35
初始模量/GPa		7～13	8.5～12	8.5～11.5	6.5～12.5	—
钩接强度/%		75～85	70	30～65	60～80	—
结节强度/%		85	92～100	45～60	80～85	—
回潮率/%		8.6	9.0	13.0	11.0	14～16
密度/g·cm⁻³		1.29	1.50～1.54	1.46～1.52	1.34～1.38	1.33
耐热性		在 120℃左右泛黄、发黏（差）	150℃长时间处理变棕色（好）	150℃以上长时间处理强力下降（较好）	148℃以下稳定（较好）	（较好）
耐日光性		强度稍有下降	强度稍有下降	发黄，强度稍有下降	强度显著下降	强度下降
耐碱性		一般	好	好	较好	差
耐酸性		好	差	差	好	好
抗紫外线性		较好	一般	差	差	较差

该纤维密度小，摩擦系数低，且动、静态摩擦系数差异小，仅为0.052，这也是该纤维及其织物光滑、手感好的原因。该纤维的比电阻与蚕丝接近，明显低于其他合成纤维，但在纺织后加工中的静电现象仍然比较严重。大豆纤维的力学性能优良，强度指标优于棉、毛、蚕丝和黏胶，但强力明显不匀，伸长率大且湿强较差。大豆纤维的卷曲率为1.65%，残留率为0.88%，弹性回复率为55.4%。因此相对于一般的化纤，该纤维的卷曲率指标较低，弹性差，易变形。大豆蛋白纤维与其他纺织纤维的性能比较见表 3.4-20。

(3) 化学性能

该纤维耐一般有机溶剂性较好；有较好的耐碱性：5%苛性钠常温下强力基本保持不变，100℃下强力稍有下降，质量稍有损失；耐酸性不好：37%盐酸、75%硫酸下常温可溶解，甲酸 40℃下可溶解，溶解后均有微量残余物质。大豆纤维适用的染色剂种类较多，上染率高且上染速度快，但由于纤维本身的黄色，使所染纤维或成品色泽暗淡，缺乏光泽。

大豆纤维经紫外线照射 120 h后，强力下降 9.8%，变异系数和断裂伸长增加，说明纤维有较好的耐光性。其燃烧性能比羊毛好，接近火焰时，纤维收缩，在火焰中缩成一团，离开火焰后能够续燃，冒烟散发出烧毛发气味，燃后灰烬为黑色，其中含有黑色粗硬的颗粒。同时其耐高温性差，100℃时很容易发生收缩，温度越高收缩越大，因此不宜将未染色的大豆纤维与涤纶混纺或交织。湿热性能不稳定，经沸水处理，收缩率高达 5.5%，纤维卷曲增多，强力下降，伸长变大。大豆纤维湿热性能的不稳定性会给染整加工带来困难。

4.2.2 品种

目前生产的大豆蛋白纤维单丝纤度为 0.9～3.0dtex，可根据需要制备各种长度规格。主要品种有：1.15d（1.27 dtex）×38 mm/51 mm本色及漂白短纤；1.5d（1.67 dtex）×51 mm/76 mm/88 mm 本色及漂白短纤。

4.2.3 用途

大豆蛋白质纤维最值得称道的首先是其令人目眩心动的优越性能——集天然纤维和化学纤维的众多优点于一身：细、轻、拉伸度强，耐酸耐碱性好，具有羊绒般柔软的手感、蚕丝般柔软和光泽、棉纤维的吸湿导湿性、羊毛的保暖性等，号称“人造羊绒”。采用该纤维生产的织物具有以下

五个特点。

1）外观华贵　服装面料在外观上给人们的感觉体现在光泽、悬垂性和织纹细腻程度三个方面。大豆蛋白纤维面料具有真丝般的光泽，非常怡人；其悬垂性也极佳，给人以飘逸脱俗的感觉；用高支纱织成的织物，表面纹路细洁、清晰，是高档的衬衣面料。

2）舒适性好　大豆蛋白纤维面料不但有优异的视觉效果，而且在穿着舒适性方面更有着不凡的特性。以大豆蛋白纤维为原料的针织面料手感柔软、滑爽，质地轻薄，具有真丝与山羊绒混纺的感觉，其吸湿性与棉相当，而导湿透气性远优于棉，保证了穿着的舒适与卫生。

3）染色性好　大豆蛋白纤维本色为淡黄色，很像柞蚕丝色。它可用酸性染料、活性染料染色。尤其是采用活性染料染色，产品颜色鲜艳而有光泽，同时其日晒、汗渍牢度也非常好，与真丝产品相比解决了染色鲜艳度与染色牢度之间的矛盾（真丝产品日晒、汗渍牢度极差，很容易掉色）。

4）物理力学性能好　这种纤维的单纤断裂强度在3.0 cN/dtex以上，比羊毛、棉、蚕丝的强度都高，仅次于涤纶等高强度纤维，而纤度已可达到0.9dtex。目前，利用1.27dtex的棉型纤维在棉纺设备上已纺出6dtex的高品质纱，可开发高档的高支高密面料。由于大豆蛋白纤维的初始模量偏高，而沸水收缩率低，故面料的尺寸稳定性好。在常规洗涤下不必担心织物的收缩，抗皱性也非常出色，且易洗、快干。

5）保健功能性　大豆蛋白纤维与人体皮肤亲和性好，且含有多种人体所必需的氨基酸，具有良好的保健作用。在大豆蛋白纤维纺丝工艺中加入定量的具有杀菌消炎作用的中草药与蛋白质侧链以化学键相结合，药效显著且持久，避免了棉制品用后整理的方法开发功能性产品，药效难以持续的缺点。

大豆蛋白纤维可以与不同的纤维混纺，由于其轻、柔软、光滑、有丝光、强度高、吸湿、导湿、透气性好、悬垂性好等诸多优良性能，在与其他纤维混纺时能产生许多独特的风格，主要用于以下三个方面。

① 可用于针织行业织成内衣和T恤衫。由于纤维细度小，内衣制品手感特别柔软、光滑，穿着舒适。由于大豆蛋白纤维外层基本上都是蛋白质，大豆蛋白的氨基酸种类及含量均对人体有利，因此，对人体皮肤有保健作用。现在已解决了在纺丝阶段于蛋白质大分子上接枝中草药成分的技术难题，从而使纤维具有显著的杀菌消炎作用，同时由于良好的吸湿透气性，因此适用于内衣、睡衣等制品。

② 大豆蛋白纤维编织制品也具有独特的风格，编制衫手感非常柔软、滑爽、光泽怡人、悬垂性好，可与真丝、羊绒衫媲美。

③ 大豆蛋白纤维梭织产品的光泽具有麻绢混纺产品的风格，手感比绢挺，悬垂性好，抗皱性优于真丝，是高档衬衫用面料。

4.3　蜘蛛纤维

数百万年来，蜘蛛制造着最细的丝。这种蛋白质蜘蛛丝是人们所知道的强度最高的纤维，并且具有优异的弹性，其特性很像高强度合成纤维芳纶-1414和弹性纤维氨纶。从1970年开始，随着Gosline实验室关于蜘蛛丝物理力学性能和化学性能研究成果的公开发表，燃起了人们对蜘蛛丝的兴趣。特别是近一二十年来，世界各国的科学家对蜘蛛丝的研究相当投入，美国陆军Natick研究所、杜邦公司等均就蜘蛛丝的分子结构和力学性能做了大量的研究工作，取得了引人注目的成绩。

蜘蛛丝作为新型天然高分子纤维和生物材料，具有其他纤维不可比拟的强度大、弹性好、柔软、质轻等特点。但是，仅靠饲养蜘蛛自然生产蜘蛛丝显然是无法满足应用需求的，必须设法人工合成生产。蜘蛛丝的人工生产和应用是一种多学科交叉的高新技术，涉及到生物学、材料学、力学、高分子化学等多门学科的交叉。随着现代科学技术的发展，科学家们经过长期研究，利用基因和蛋白质测定等技术，解开了蜘蛛丝的奥秘，在人工生产蜘蛛丝方面取得了突破性进展。

4.3.1　结构与性能

（1）基本结构特征

蜘蛛丝的基本化学单元为氨基酸。尽管不同腺体分泌的丝以及不同种类蜘蛛纺出的丝的氨基酸组成存在着较大的差别，但所有的蜘蛛丝最重要的组成单元均为甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸。

研究表明，蜘蛛丝中含有结晶区和非结晶区，结晶度约为蚕丝的55%～60%。结晶区主要为聚丙氨酸链段，构象为β-折叠链，分子链或链段沿着纤维轴线的方向呈反平行排列，相互之间以氢键结合，形成折曲的栅片，栅片之间的距离是变化的，在0.93～1.57 nm之间。非结晶区由甘氨酸、丙氨酸以外的大侧基氨基酸组成，这些氨基酸由于侧基较大，且在侧基中含有活泼性基团，阻碍了肽链的整齐排列而形成非结晶区，在非结晶区大分子多呈β-螺旋状结构。

（2）物理性能

蜘蛛丝成金黄色，透明，其横截面呈圆形。蛛丝的平均直径为6.9 μm，约是蚕丝的一半。物理密度为1.34 g/cm^3，与蚕丝相似。蜘蛛丝光滑、闪亮，耐紫外线性能强，而且较耐高温、耐低温。热分析表明，蜘蛛丝在200℃以下表现热稳定性，300℃以上才变黄。此外，蛛丝在水中有相当大的溶胀性，纵向有明显的收缩。它不溶于稀酸、稀碱，仅溶于浓硫酸、溴化锂、甲酸等，并且对大部分蛋白水解酶具有抗性。

（3）力学性能

1）高强度　如上所述，结晶区主要是小侧基氨基酸，且分子间以氢键结合，因而分子间作用力很大，沿纤维轴线方向排列的晶区结构使纤维在外力作用时有较多的分子链承担外力的作用，故蜘蛛丝具有高强度。

2）高弹性　在所有的蜘蛛丝中用于捕捉猎物的横丝即螺旋丝，弹性最好，伸长率为牵引丝的数倍，可达200%。蜘蛛丝良好的弹性被认为是非结晶区的贡献。一方面，非结晶区分子链呈β转角状，当受到拉伸时可能形成（转角螺旋，从而赋予蜘蛛丝良好的弹性）；另一方面，沿纤维轴向方向排列的晶态β-折叠链栅片沿x轴方向的尺寸为2 nm，沿横向分布有60条分子链，这一β形栅片可以看作是多功能的铰链，在非结晶区域内形成一个模量较高的薄壳，使丝线具有较高的模量和良好的弹性。

3）超收缩能力　当蜘蛛吐丝时，几乎所有的分子链段均要重新组合以形成液晶，分子链由腺体中的自由状态转化为非卷曲状态，并在剪切力和牵引力的作用下沿纤维轴线形成不同程度的取向排列。因为蜘蛛丝的玻璃化温度很低，故可以假设取向的分子链和链段在室温下以氢键结合，当水分子或其他溶剂分子进入纤维时，分子间的氢键逐渐被破坏，分子间的作用力下降，分子链段内旋转的阻力减小，分子通过内旋转试图回复到卷曲状态，其宏观表现即是丝线长度缩短，呈现出极大的收缩率。

4.3.2　品种与改性

人们可以通过养蚕来获得蚕丝，但却不能用同样的方法获取蜘蛛丝，因为将蜘蛛放在一起，它们会自相残杀，同类相食。于是，人们对蜘蛛的吐丝机理进行了深入的研究，结果发现蜘蛛的吐丝方法与制造工业纤维（如尼龙）所用的工艺十分相似，即蜘蛛对吐出的丝进行酸化处理，从而增强了

丝的强度。这一发现无疑给化工专家带来了启迪，有助于蜘蛛丝的工业化生产。

1）牛、羊乳蛛丝　加拿大 Nexia 公司与美国陆军共同研究，将蜘蛛丝的遗传因子转入哺乳类动物的细胞内，在世界上最早成功制得与蜘蛛丝具有基本相同性质的纤维。在某些哺乳动物如山羊、奶牛等动物体内注入蜘蛛基因之后，从所产的乳液中可提取一种特殊的蛋白质，这种含有蜘蛛丝基因的蛋白质可用来生产有“Bio Steel”（“生物钢”）之称的光纤，其性能类似于蜘蛛丝。

美国科学家利用转基因法，将一种称为“黑寡妇”蜘蛛的蛋白质注入奶牛的胎盘内进行特殊培育，新一代奶牛长成后所产牛奶中就含有“黑寡妇”蜘蛛的蛋白纤维，这就大大增强了牛奶蛋白纤维的强度。美国、加拿大等国的科学家们让蜘蛛与山羊“联姻”，与克隆羊多利的研制原理类似，将蜘蛛的蛋白基因注入山羊体内，山羊产下的奶中含有柔软光滑的蛋白质纤维的成分，通过提取得到纤维。根据 Bio Steel 的物性试验，与天然的蜘蛛丝相比，由现有技术制得的纤维，其韧度与模量达到与天然丝基本相同的水平，但抗张强度比天然丝要低，然而每单位质量的强度超过铁。

我国也于两年前开始了“Bio Steel”的研究，并将其列入“863”重大研究计划中。科学家们成功地将“Bio Steel”蛋白基因转移到老鼠身上，培育出第一批携带“Bio Steel”蛋白基因的转基因鼠，并成功地从小白鼠的乳汁中获得了“Bio Steel”蛋白。不久将开始培育转基因奶牛，由此产出含有“Bio Steel”蛋白的牛奶，达到大批量生产“Bio Steel”的目的。

2）蚕吐蛛丝　蚕吐蛛丝随着生物科学的发展，人们利用转基因技术，将蜘蛛“牵引丝”部分的基因通过“电穿孔”的方法注入到只有半粒芝麻大的蚕卵中，这样在家蚕的基因重链中就有了蜘蛛牵引丝的基因。牵引丝即蜘蛛网的支撑丝，如伞骨部分，是蜘蛛丝中强度、弹性最好的部分。上海生化研究所的科研人员历经数年的攻关，解决了转基因蚕基因导入、活体基因鉴定及传代育种等一系列技术难题，从而在家蚕基因重链中产生了部分蜘蛛牵引丝基因。此研究被列为国家“863”计划重点项目，现已进入试验阶段。

3）微生物合成蛛丝　人们还希望能培养出会吐丝的细菌，遗传工程学为这一设想提供了途径。利用生物界的遗传现象，他们分离出了合成蛛丝蛋白所涉及的基因顺序，将产丝的蜘蛛基因植入细菌中，产丝基因演变成独立的细菌，那么，这个微小的集体就可以繁殖几百万次，并全部用于丝的生产。会吐丝的细菌的出现，不但降低了产丝的成本，而且还会提高丝的质量。

我国科学家目前正在将蜘蛛基因转入大肠杆菌、石油酵母等微生物中，通过微生物的分裂繁殖来达到生产具有蜘蛛丝特性的纤维，与上述几种方法相比，成本可能更低，生产效率可望更高。

如果使用转基因植物生产丝蛋白，成本可能还要低。将蜘蛛体内负责造丝的蛋白质基因注入到土豆和烟草等植物中，结果发现所得植物蛋白质也可纺丝，这种丝可织制具有超强韧度的工程材料及能自行分解的化学织物。成功地培育出能够生产丝蛋白的转基因植物，将为大量制取丝蛋白开辟新途径。

4.3.3　用途

1）用于纺织制衣　蜘蛛丝弹性好、柔软，而且穿着舒适。将蜘蛛“牵引丝”通过转基因的方法让普通春蚕“大批量”吐丝，这种转基因蚕丝在紫外线下会发出闪耀迷人的绿光，绿色荧光蛋白质是融合于丝蛋白质分子中的天然蛋白质，如果将荧光丝与普通丝交织成的织物制成服装、围巾、帽子，在紫色、蓝色灯光下发出荧光图案，其身价定会倍增，或许用不了多久，会成为全球时装展示会上最时尚的面料。

2）用于医疗　蜘蛛丝的优越性还在于它是蛋白质纤维，与人体具有“兼容性”。通过转基因技术得到具有蜘蛛丝特点的“Bio Steel”制成人工关节、韧带、人类使用的假肢、人造肌腱等产品，具有韧度好、可降解等特性。

3）用于军事　蜘蛛丝具有强度大、弹性好、柔软、质轻等优良性能，非常适合制造防弹衣。几年前，美国已成功地从蜘蛛体内提取蜘蛛丝用来制造防弹背心。最近，Nexia 研究中心的工程师和分子生物学家正在研究一种能吐出很坚韧的金黄色蜘蛛丝的巴拿马蜘蛛，以便给士兵配备一种轻便的防弹背心。蜘蛛丝还可用于织造降落伞绸，这种降落伞重量轻、防缠绕、展开力强大、抗风性能佳，坚牢耐用。

4）用于高强度材料　一种新的转基因山羊可以在体内分泌出具有蜘蛛才有的结网蛋白质，这一发现可能会给材料产业带来一场革命。这种转基因山羊吐丝其实和克隆多利羊很相似。蜘蛛体内分泌的蛋白质腺液能够在空气中凝结成极牢固的丝。用这种丝编织成具有一定厚度的材料进行实验发现，其强度比同样厚度的钢材高 9 倍，弹性比具有弹性的其他材料高 2 倍。因此，对这种丝材料进行进一步加工，可用于织造武器装备防护材料、车轮外胎、高强度的鱼网，还可用这种材料代替混凝土中的钢筋，用于屋顶、大桥等建筑物，可以减轻建筑物自身的重量。

随着现代科技的飞速发展，蜘蛛丝人工制造与工业化应用研究在不断深入和扩展，其产业化生产技术也日趋成熟，尤其是基因重组微生物法合成蜘蛛丝技术的研究，使蜘蛛丝无法像蚕丝那样大量生产的历史宣告结束，蜘蛛丝将广泛应用于纺织服装业、军事、航天、航海、建筑与汽车工业。

5　聚乳酸纤维

5.1　结构与性能

5.1.1　聚乳酸的化学结构

乳酸由两种旋光异构体，即左旋（LLA）和右旋（DLA）乳酸。其均聚物有三种基本立体构型：PDLA、PLLA、PDLLA。这三种不同结构的比例都可以在制取过程中加以控制。常用易得的是聚消旋乳酸（PDLLA）和聚左旋乳酸（PLLA），分别由乳酸或丙交酯的消旋体、左旋体制得，经发酵提取的乳酸含有 99.5% 的 L 型同分异构体。在合成中如果 L 型（左旋）聚合物比例较高，则可用来制取透明晶体；如果 D 型（右旋）聚合物的比例比较高（> 15%），则可制取非结晶体。PLLA 是具有光学活性的有规立构聚合物，T_g 和 T_m 分别为 58℃、215℃；PDLLA 为无定形非晶态，T_g 为 58℃，无熔融温度。结晶性对 PLA 材料力学性能和降解性能（包括降解速率、力学强度衰减）的影响很大。

5.1.2　聚乳酸纤维的超分子结构

从分子结构上来看，聚乳酸纤维不但具有高结晶性，而且还具有高取向性，故具有高耐热性和高强度。同时它还与聚酯、聚苯乙烯树脂具有同样的透明性。可见，聚乳酸成形制品的透明性、强度、弹性率和耐热性都相当好。

5.1.3　聚乳酸的性能

熔点 175℃，玻璃化温度 58℃，密度 1.27 g/cm^3，折射率 1.45，结晶度约为 83.5%，性能指标见表 3.4-21。

表 3.4-21 聚乳酸的品质指标

项目	聚合体种类			
	PLLA	90/10P（LLA-CL）	80/20P（LLA-CL）	10/90PLG
相对分子质量	280 000	375 000	360 000	68 000
熔点/℃	191	178	174	234
玻璃化温度/℃	57	41	38	—

注：P（LLA-CL）为 L－乳酸/己内酯共聚物，PLG 为丙交酯/乙交酯共聚物。

5.1.4 聚乳酸纤维的性能

见表 3.4-22～表 3.4-25。

表 3.4-22 PLA 纤维与 PET、PA 纤维的性能比较

		PLA 纤维	PET 纤维	PA 纤维
物理特性	密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.27	1.38	1.14
	屈折率/%	14.00	1.58	1.57
	熔点/℃	175	260	215
	T_g/℃	57	70	40
	标准回潮率/%	0.5	0.4	4.5
	燃烧热/$kJ \cdot g^{-1}$	18.83	23.01	30.96
	强度/$cN \cdot dtex^{-1}$	3.97～4.86	3.97～4.86	3.97～5.30
纤维性能	伸度/%	30	30	40
	弹性模量/$cN \cdot dtex^{-1}$	40～60	120	30
	染料种类	分散染料	分散染料	酸性染料
	染色温度/℃	100	130	100

1）物理力学性能　就强度而言，聚乳酸纤维制品的拉伸强度高达590 kg/cm^2，弯曲强度为 730 kg/cm^2，弯曲弹性率为 30～400 kg/cm。聚乳酸纤维的密度和模量介于 PET 和 PA6 之间，回潮率低一些，所以其制得的服装具有质轻、柔软以及干爽的手感，低的折射率又使其具有温暖的丝质般感受，高的结晶度使其具有形态稳定性和可热定形能力。

表 3.4-23 PLLA 和 PLLA 长丝的物理性质

性质	PLLA	PET	PA6
断裂强度			
cN/dtex	3.5～4.9	3.5～4.9	3.5～4.9
GPa	0.40～0.55	0.44～0.61	0.36～0.5
断裂伸长/%	20～35	20～35	20～35
弹性模量			
cN/dtex	53～62	79～105	17.7～35
GPa	6.0～7.0	10～13	2.7～3.6
密度/$g \cdot m^{-3}$	1.27	1.40	1.15
结晶度/%	83.5	78.6	42.0
折射率	1.45	1.58	1.53
熔点/℃	175	256	222
结晶温度/℃	103	170	140
玻璃化转变温度/℃	58	69	50
沸水收缩率/%	8～15	8～15	8～15
回潮率/%	0.6	0.4	4.5

注：系在 25℃，相对湿度 65%条件下的测定数据。

表 3.4-24 不同研究者生产 PLLA 纤维的纺丝条件及纤维性能

研究者	Schneider	Eling	Hyon	Dawner	Pennings	Fambri
年份	1972	1982	1984	1992	1993	1995
初始模量 $M_r/10^{-3}$	19～182	<300	360	98	280	330
挤压温度/℃	160～190	185	200	190	210	240
收集速度/$m \cdot min^{-1}$	—	0.25～0.35	—	—	1	2（5～20）
喷嘴直径/mm	0.13～3.8	1	1	0.5	0.25	1
初始纤维结晶度/%	—	—	≈5		42	5（20～40）
最终模量 $M_r/10^{-3}$	<114	180～260	110	38	100	110
拉伸纤维直径/μm	25～500	—	150	76	83	80
纤维强度/模量/$cN \cdot dtex^{-1}$	3.8～5.5/55.5	4.0/55.5	5.6/67.4	3.2/	4.2/71.3	6.9/71.3

表 3.4-25 不同共聚物及纺丝方法制得的纤维的力学性能和熔化热

样品	纺丝方法	抗张强度/$cN \cdot dtex^{-1}$	弹性模量/$cN \cdot dtex^{-1}$	断裂应变/%	熔化热/$J \cdot g^{-1}$
PLLA	干纺	18.2	126.8	22	—
80/20P(LLA-CL)	干纺	8.3	57.9	25	15
95/5P(LLA-DLA)	干纺	7.5	72.9	21	19
PLLA	熔纺	4.2	73.7	26	57
90/10P(LLA-CL)	熔纺	3.2	65.0	23	45
80/20P(LLA-CL)	熔纺	2.8	44.4	29	32
85/15P(LLA-DLA)	熔纺	1.5	39.6	50	0

2）生物降解性　聚乳酸及其共聚物具有良好的生物相容性和生物降解性，在体内可逐渐降解为二氧化碳和水，对人体无毒，无积累。一般认为，聚乳酸及其共聚物降解的早期阶段是化学水解，降解速率与分子结构有关。

聚乳酸是由丙交酯或乳酸聚合制得的，而乳酸具有两种

不同的对映体，即 D-乳酸和 L-乳酸，因此相应地生产出两种不同对映体的聚合物。聚 DL-乳酸（PDLLA）由于甲基处于间同立构或无规立构状态，因此是完全无定形的，水解非常快，主要是无定形区域增加了水的吸收。而 PLLA 由于甲基处于全同立构状态，因此可以结晶，结晶度取决于许多因素，如分子量、热历史和加工历史、温度以及热处理时间。在自然条件下 PLLA 显示出相当慢的降解速率，通过对 PLLA 的改性可以控制其降解速率，如加入一些亲水性成分到聚合物中或降低 PLLA 的结晶度可以加速 PLLA 的降解。一些学者对聚乳酸及其共聚物的降解进行了研究，发现水解可以通过质子催化，分子质量的降解主要受聚合物纯度的影响，聚合条件如引发剂浓度、聚合温度和时间对分子质量的降解没有明显的影响。用叔丁基过氧化苯甲酸酯在挤压机中对 PLLA 进行改性，结果过氧化物改性的 PLLA 比未改性的 PLLA 有更快的降解速率，这与过氧化物改性引起的聚合物的形态变化有关。

聚乳酸最大以及最重要的特性就是其生物可降解性能。聚乳酸是一种完全可生物降解的聚合物，其降解最终产物为二氧化碳和水，聚乳酸纤维降解的主要方式之一是酯键的水解，水解导致了低分子量水溶性物质的产生，且水解反应可以通过水解产生的酸性基团的自动催化，起先酯键水解较慢，随后逐步加快，水解从聚合物表面逐步深入到整个聚合物的内部，从无定形区逐渐深入到结晶区，但一般结晶度较高、残余单体少的 PLA 纤维，其降解速率较慢，往往要 1～2 年，要加快其降解速率可以制得表面多孔并含残留单体的 PLA 纤维。由于聚乳酸纤维的生物可降解性，使其在医用领域有较大的发展，可以用作手术缝合线、医用非制造布，使手术无需再拆线，减少了手术的复杂性，减轻了病人的痛苦。另外 PLA 纤维及其织物的废弃物可以采用填埋法，使其降解，试验表明采用土中埋入法及海水浸渍试验，约 8～10 个月其强度几乎降到零。在活性污泥中分解时，由于存在丰富的细菌，分解速率快，1～2 个月后纤维强度几乎下降到零；在标准堆肥中分解时与纤维素纤维相似，具有非常好的生物降解性。

3）安全性　PLA 纤维具有生物相容性，服用舒适，可安全植入体内，无毒副作用。

4）耐气候性　PLA 纤维在室外暴晒 500 h 后，强度可保留 55%左右。

5.2 改性

5.2.1 聚乳酸的合成加工改性

聚乳酸经挤压纺丝可以制成长丝、短丝、单丝、扁平丝，并可进一步加工成机织物、针织物、无纺布等产品。在这些用途中，聚乳酸的性能成为合成纤维与天然纤维之间的“天然桥梁”。聚乳酸的纺丝可以采用干纺和熔纺。从所得到的纤维性能来看，干纺纤维的力学性能优于熔纺。但熔纺不需要溶剂和溶剂回收处理装置，对环境无污染，成本低，所以目前各国的研究开发主要集中在熔纺上。

日本钟纺公司于 1994 年采用熔纺设备和自主开发的技术，开发出牌号为 Lactron 的聚乳酸纤维及 T 恤等产品，其生产能力为 700 t。钟纺公司的研究结果表明，选用左旋含量高的聚合物进行纤维化，聚乳酸树脂的相对分子质量应在 85～10 万内，纤维强度要达到 3.56 cN/dtex 以上才能满足后加工的要求。

而聚乳酸的合成又按工艺路线的不同，可分为间接法和直接法。间接法是先由乳酸制得丙交酯，再由丙交酯制得聚乳酸。间接法工艺复杂，作为通用性高分子材料的制法，会导致成本增加。直接法是将乳酸直接聚合为聚乳酸，该方法因工艺简单，已引起众多研究人员的关注。Ajioka 等制出了重均分子量为 30 万的 PLA，但其分子量分布较宽，这一工艺的难点在于缩合水的去除。

PLLA 性脆，抗冲击性差。而无定形的 PDLLA 的力学强度明显低于 PLLA，用增强工艺制备的 ϕ32 mm PLLA、PDLLA 棒材的最大初始抗弯强度分别为 270 MPa 和 140 MPa，PLLA 几乎是后者的 2 倍。分子量增大，PLA 的力学强度提高。作为材料使用的均聚物的相对分子质量至少要达到 10 万。PLA 材料对热不稳定，即使在低于熔融温度和热分解温度下加工也会使分子量大幅度下降。

PLA 类材料的一个突出优点是能采用多种方式进行加工，如挤出、纺丝、双轴拉伸，加工过程中分子定向不仅会大大增加力学强度，同时使降解时间变慢。Tormala 最早报道采用自增强技术制得 PLLA 棒材和螺钉，其抗弯强度在 200～250 MPa 之间，但工艺复杂，熔融纺丝、热压两个阶段都需经过高温，常导致聚合物分子量的大幅度下降，影响其力学性能。近期有报道，采用固态挤出、热拉伸、取向模压等工艺对 PLLA 进行增强处理，均取得一定的效果。为简化工艺，尽量减少分子量的损失，提高材料的力学强度，有人采用取向模压成形技术分别对 PLLA、聚 DL-乳酸（PDLLA）进行了增强处理，使两种材料的初始力学强度均有所提高。

5.2.2 聚乳酸与其他材料的复合改性

羟乙酸（又称乙醇酸）为亲水性聚合物，其用作骨科材料，在 2～4 周就会迅速降解，力学强度急剧降低。如羟乙酸和乳酸聚合而成的聚乙丙交酯（PLGA），则兼有两种聚酯材料的优势。因此 PLGA 被广泛应用于生物医学领域，包括用作骨科固定材料。PLGA 的制备多采用开环聚合法。常见的开环聚合是将乙醇酸和乳酸分别脱水环化，合成乙交酯（GA）、丙交酯（LA）两种单体，再由 GA 和 LA 开环聚合得到 PLGA 无规共聚物。另一种开环聚合路线是将乙醇酸（试验中用氯乙酸）和乳酸两种聚合单体制成六元环状交酯，再开环聚合得到 PLGA 的交替共聚物，该聚合物结构规整、组成固定、降解性能较稳定。PLGA 的开环聚合反应中，辛酸亚锡是目前被公认效果较好、活性高、应用较多的催化剂。PLGA 等乳酸共聚物具有良好的组织亲和性和与人体骨骼相当的 300 MPa 的抗弯强度。用 PGA 纤维增强后的 PLA，可大幅提高固定材料的初始强度，其强度可与金属螺钉相媲美。PLGA 具有良好的生物相容及吸收性，且在某些临床应用中取得很大进展，进一步寻求适宜的合成条件，合成出符合实际需要的产品是今后研究的重点。

改性甲壳素纤维增强聚乳酸复合材料，用作骨折内固定装置，有望解决聚乳酸类骨折内固定装置降解过快的问题。以甲酰乙酰化甲壳素纤维增强高分子量聚乳酸基体，采用缠绕法制备成无纺布，再模压成形为可吸收复合材料，其抗弯强度和弯曲模量分别为 114 MPa 和 3.98 GPa，而没有改性的甲壳素纤维的对应强度仅为 79 MPa 和 5.2 GPa，该复合材料具有更好的耐水解性和耐强度衰减性。用作新西兰白兔胫骨骨折内固定材料，多数兔子在 4 周后骨折即可愈合，组织学观察发现，该材料具有良好的生物相容性，植入体内呈非特异性排异反应，与钢板固定相比，具有明显的诱导骨痂形成和新骨沉淀作用，因此在骨折内固定领域具有很大的潜在价值。

K. Oksmanh 和 J-F. Selin 等研究了用亚麻纤维作为增强相来增强聚乳酸（PLA）的完全生物降解复合材料，他们从淀粉合成的聚乳酸和短亚麻纤维出发，采用双螺杆挤出机来制备聚乳酸/亚麻完全生物降解复合材料，其中亚麻纤维的含量可达到 40%（质量分数）。聚乳酸/亚麻纤维复合材料的力学强度比目前用作汽车面板的聚丙烯/亚麻纤维高 50%，而且聚乳酸/亚麻复合材料可以与聚丙烯基复合材料一样方便

地进行如挤出和模压等加工。丹麦的 D.Plackett 教授以聚乳酸薄膜和黄麻纤维布为原料，在 180～220℃下采用层压技术制备聚乳酸/黄麻完全生物降解复合材料，抗拉强度比纯聚乳酸增大了 1 倍以上，达到 32 MPa。

聚乳酸在医疗及其他商业领域均有良好的应用，但是其气体阻隔性差，热性能和力学性能不理想限制了其应用。S.T.Lim 等制备了生物降解脂肪族聚酯/蒙脱土纳米复合材料，使用熔融插层技术制备聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料，TEM 和 XRD 研究显示该纳米复合材料具有插入型结构。DSC 和 DMA 研究表明，与纯聚乳酸相比，聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的热稳定性有了大幅度的提高，其模量也有了明显的增大。

5.3 品种

5.3.1 "LACTRON" PLA 纤维

卡吉尔（道聚合物公司开发了由玉米生产出 PLA 纤维的工艺，并由钟纺纤维公司联合岛津制作所共同开发出了商品名为"LACTRON"的 PLA 纤维。由于它是由玉米淀粉发酵形成的乳酸为原料，经脱水反应制成的聚乳酸溶液纺丝后所制成的可生物分解的合成纤维，所以"LACTRON"又被称为"玉米纤维"。由于 PLA 纤维不使用石油原料，又能用生物分解，不必担心地球环境遭到污染。PLA 纤维的燃烧值较低，几乎与纸相同，而且燃烧后不会生成氮的氧化物等气体，对垃圾焚烧炉的损害也比较轻。其实与其燃烧还不如回收后作为土壤改良剂再利用。据日本《纤维科学》杂志介绍"LACTRON"的初始原料淀粉再生循环周期短，为 1～2 年。该纤维从初始原料到产品的循环过程为：从淀粉开始制成乳酸，然后制成 PLA 纤维；使用后的废弃物埋在土中或水中，可在微生物分解下生成碳酸气和水，它们在阳光下，通过光合作用又会生成起始原料淀粉。这样一个循环过程既能重新得到"LACTRON"初始原料淀粉，又借助光合作用减少了空气中二氧化碳的含量。

作为型材的"LACTRON"，外观透明度好，用它制成的成品抗拉伸强度高达 590 kgf/cm²，抗弯强度为 730 kgf/cm²，弯曲弹性率为 30 400 kgf/cm。由此可以看出"LACTRON"的成形制品与其他生物分解性纤维相比，在透明性、强度、弹性率和耐热性四个方面尤为出众。其商品有瓶、包装材料、薄板、钓鱼丝等。"LACTRON"的纤维形态可有单丝、复丝和切断纤维等，可用于纺纱织物和非织造布。在衣料方面可作内衣、运动衣等，若非衣料可用于土木、建筑物、农林业、水产业、造纸业、卫生医疗和家庭用品，预测今后它的用途将更为广泛。

目前，日本钟纺纤维公司已将 PLA 纤维与棉、羊毛混纺，或将其长纤维与棉、羊毛或黏胶等生物分解性纤维混用，纺制成衣料用织物，生产出具有丝感外观的 T 恤、茄克衫、长袜及礼服。这些产品具有以下特点：具有优良的形态稳定性，如与棉混纺，几乎与涤棉具有同等的性能，处理方便；光泽较涤纶更优良，且有蓬松的手感；与涤纶同样富有疏水性，对皮肤不发黏；如与棉混纺做成内衣，有助于水分的转移，不仅接触皮肤时有干燥感，且可赋予优良的形态稳定性和抗皱性。经测试，"LACTRON"编织布对人体皮肤无任何刺激性。

5.3.2 骨科替代材料

就目前看来，可降解吸收骨科材料的发展方向主要有三个：现有可降解吸收骨科材料之间的复合；现有可降解吸收骨科材料力学性能的增强；寻找新的性能优良的可降解吸收骨科材料。材料之间的复合可以彼此之间取长补短，优化组合，合成出具有更优良性能的骨科材料。由于现有可吸收降解骨科材料的力学性能与天然骨相比有着这样或那样的缺陷，因此对材料力学性能的增强就显得尤为重要，如 1984 年 Christel 利用聚乙醇酸纺制的纤维增强聚乳酸材料获得成功；1986 年，Kelle 等发展了由磷酸钙纤维增强聚左旋乳酸材料；20 世纪 90 年代，Tormala 发展了一种"自增强"方法，即用聚乳酸纤维自身增强。

5.3.3 其他品种

日本尤尼吉卡公司使用 Cargill－Daw 聚合体公司由玉米生产的聚乳酸，通过熔融纺丝技术成功纺制了聚乳酸纤维、薄膜和纺黏非织造布，其商品名为 Terramac，Terramac 产品具有抗菌－防霉性、热密封性（熔点为 170℃）、耐气候性、尺寸稳定性（受热收缩率小），适于制造纺黏法非织造布。透气性和透明性好，广泛应用于园艺、市政工程、渔业、日常生活及服装等领域。

尤尼吉卡公司还与 YKK 公司使用聚乳酸原料"Terramac"，在世界上首次共同开发了具有完全生物分解性的 Fastener Tape。并于 2003 年 1 月开始展开销售。

新开发的三种用于捆绑的绳带，主要成分均为聚乳酸原料，使用之后投入堆肥，数日后开始形状瓦解，在数周之内即可彻底形成混合肥料。主要用于电器方面的接线以及农业和土木建筑领域中使用的捆绑绳带，是医疗和食品材料制造现场使用于一次性衣料的 Fastener Tape 的替代品。

另外，三菱人造丝公司和日本东洋纺织公司也相继有 PLLA 纤维及其产品问世。

5.4 用途

由于 PLA 纤维具有很好的耐热性，所以它与普通的 PET 纤维一样，可制成长丝、短纤、单丝和非织造布等制品。装置不需要进行大的改动即可生产编织物、带子、非织造布等。另外，PLA 纤维虽吸水性差，但拥有良好的水扩散性，如与棉混纺，能制成吸汗速干型复合材料。作为无纺布的纤维材料，具有良好的手感、悬垂性及回弹性、优良的卷曲性及卷曲稳定性，可控制缩率，强度可高达 7 g/d。PLA 纤维可用于 PA、PET 纤维等传统的应用领域。PLA 纤维的应用见表 3.4-26。

表 3.4-26 PLA 纤维的应用示例

应用领域	举　例
服装	内衣、外衣、运动服、衬衫等
建筑材料	地面覆盖增强材料、网、垫子、沙袋等
农业用、林业用材料	种植业用网和无纺织物、防杂草袋和网、养护薄膜、奶酪包布、绑带、催熟膜、种子袋、农用化学品和化肥袋等
渔业用材料	渔网、海带养殖网、渔线等
造纸业用材料	包装材料等
家用制品	普通用具、室外休闲用具、垃圾网、手巾、滤器等
卫生医疗制品	尿布、个人卫生用品、手术缝合线、卫生纱布和海绵、绷带、用即弃型工作服

以 PLA 纤维开发的布料具有真丝般的光泽，优良的手感、亮度、吸水性、形状保持性及抗皱性。钟纺公司于 1998 年推出了 PLA 纤维与棉、羊毛或其他天然纤维混纺制成的新型纺织品"Kanebo Corn Fiber"。钟纺公司开发的 PLA 纤维机织浴巾，具有良好的柔软性，且在室温下具有良好的染色性能。

5.4.1 在纺织业中的应用

聚乳酸的一个有趣的特征是，其加工温度与加工聚烯烃

的温度十分相似（约为240℃），但其性质则融合了人造丝、尼龙、腈纶及涤纶等材料的多种特征。通常聚乳酸压片的最大含湿量为250×10^{-6}，保持低湿度，对于在加工过程中防止水降解显得很重要，类似于PET和尼龙产品。

最近，对用来织制地毯或小块毯状盖布的单丝为20dtex（20dtex/f）的长丝的评估业已完成。另外，棉型和毛型短纤及其PET/聚乳酸和PP（聚丙烯）/聚乳酸的混合物已成功生产。显然，以后制取多聚物混合物也是有可能的。

早期的商业活动主要集中在聚乳酸纺粘型织物的生产中。在生产过程中空气循环较快，与涤纶纺粘制品一样，具有较低的缩水率（100℃时，<4%），聚乳酸表面的吸湿性能使其纺织面料具有极其优良的吸湿性和透气性。15 g/cm³的样品已研制成功。

而聚乳酸的回潮率及其吸湿性优于聚酯纤维，100%聚乳酸纤维服装或聚乳酸纤维与毛、棉的混纺服装手感较好。此外，由于较低的模数使其织物具有较好的悬垂性和手感。尽管还不是不可燃烧多聚物，聚乳酸纤维具有一种已改良的自我熄灭特性，其弹性恢复性和卷曲保持性亦使其具有保形、防皱功能。

1998年2月在名古屋奥林匹克体育馆，钟纺纤维公司发布了他们的LACTRON纤维，并冠以“地球时装”之美称。他们展出了几款聚乳酸纤维或聚乳酸纤维与天然纤维混纺织物的服装。另外，聚乳酸纤维还可用作运动服装和外套。

聚乳酸纤维与其他纤维不同，它防紫外线辐射，燃烧时低烟雾，且弹性好，因此在装饰品方面具有潜在的应用，典型的应用有窗帘布、室内装饰品、遮盖物和罩布等。

5.4.2 医药领域的应用

聚乳酸是重要的乳酸衍生物产品，是以乳酸为单体经化学合成的新型生物降解性高分子材料，其无毒、无刺激性，具有优良的生物相容性，可生物分解、吸收，强度高，可塑性好，易加工成形。聚乳酸在生物体内经过酶分解，最终形成二氧化碳和水，不污染环境，因而被认为是最有发展前途的可生物降解的高分子材料，备受国内外关注。聚乳酸在医药领域中的应用极为广泛。

目前，聚乳酸的生产与应用在全球处于起步阶段，生产主要集中在西方发达国家和地区，美国卡基尔公司建有7 000 t/a的生产装置，目前仍计划建设一套10万吨级的生产装置。美国Chronopol公司建有2 000 t/a的生产装置，近期计划建设一套世界级规模的装置。日本的岛津公司、三井化学公司、大日本油墨分别建有500～1 000 t/a的工业装置，并分别计划扩建或新建装置。目前全球最大的聚乳酸生产商美国卡基尔公司认为，聚乳酸将逐步替代现有的可降解塑料，并具有与聚烯烃类聚合物相竞争的能力。国内有许多科研机构正在进行聚乳酸应用的研究。

聚乳酸目前主要应用于医药领域，主要用途有药物控制释放、骨材料、手术缝合线和眼科材料等。

1）药品的缓释　药物的控制释放就是将药物与其他生物活性组织与基材结合在一起，使药物通过扩散等方式在一定时间内，以某一种速率释放到环境中。聚乳酸及其共聚物可以根据药物的性质、释放要求及给药途径，可以制成特定的药物剂型。目前主要采用溶液成形、热压成片等方法制备一些缓释药物，如胰岛素的聚乳酸双层缓释片、庆大霉素的聚乳酸圆柱体、促生长激素释放激素的块状植入剂、激素左炔诺酮的空心聚乳酸纤维剂等，聚乳酸还可以做成一些薄膜、类乳剂等多种剂型以达到控释药物的作用。目前的研究热点是制备较为复杂的能有效控释、能靶向治疗的威力化药物制剂，如层状微粒、微球、微胶囊和纳米微粒等。

2）骨材料　作为人体内使用的高分子材料需求日益增加，而且其要求也愈加苛刻，作为人体内的使用的高分子材料必须要求无毒、适合的生物降解性和良好的生物兼容性以及对某些具体的细胞有一定相互作用的能力，而聚乳酸在性质上基本符合上述要求，传统的医用高分子材料有聚四氟乙烯、硅油、硅橡胶等，但是各有许多不理想的地方，聚乳酸的出现，有效地弥补了这些产品的不足，已逐渐成为人体内使用的高分子材料的主导品种。在20世纪80年代聚乳酸成功用于骨材料，通过大量的临床试验表明，聚乳酸作为人体内固定材料，植入后炎症发生率低、强度高、术后基本不出现感染情况。目前国内外正在加快研究和应用步伐，有望在血管、韧带、皮肤、肝脏等组织修复和培养中使用。

3）手术缝合线　聚乳酸及其共聚物作为外科手术缝合线，在伤口愈合后能自动降解并吸收，术后无需拆除缝合线。聚乳酸缝合线一经问世，立即受到医生们的青睐，目前已经广泛应用于各种手术。聚乳酸手术缝合线具有较强的抗张强度、能有效控制聚合物的降解速度，随着伤口的愈合，缝线自动缓慢降解。目前国内各大医院也在使用从国外进口的优异的聚乳酸缝合线。

4）眼科材料　随着工作和学习压力的逐渐增加，眼科疾病发病率逐渐增加，尤其是视网膜脱落已成为常见的眼科疾病之一，通常手术治疗采用在眼巩膜表面植入填充物来解决，传统采用硅橡胶和硅胶海绵，这两种物质不能降解，容易引起异物反应，而利用聚乳酸作为填充材料，可有效地解决上述问题，如有的报道采用乳酸丙交酯在异辛酸亚锡引发下聚合得到的聚乳酸，制成膜片通过临床表明，这种膜片在组织中既有一定的降解性，又符合视网膜脱落修复手术对巩膜维持支撑时间的要求，是一种非常理想的眼科材料。

目前国内外对聚乳酸在医药领域中的应用研究与开发方兴未艾，新的用途不断被开发出来，聚乳酸已经成为目前医药领域中应用最广泛和最有前景的高分子材料。

5.4.3 其他方面的应用

（1）食品

1）在饮料、果汁、奶制品中用作酸味剂；

2）在调味品如酱油、醋、色拉等中用于防腐保鲜和调味；

3）在酒类如啤酒、果酒、料酒、白酒中用于发酵和调节pH值；

4）在蛋糕、面包、肉制品如香肠、果冻、奶酪、果酱、冰淇淋、各类腌制品等多种食品中具有调节pH值、抑菌、延长保质期、调味、提高产品质量等作用；

5）在发酵工业中用于控制pH值和提高发酵物纯度。

（2）化妆品　在化妆品如皮肤、头发的护理中可起到保湿滋润、调节酸碱性、抗微生物等作用，同时对皮肤无刺激性。

（3）其他工业

1）在香烟中用于保持水分和去味；

2）脱去皮革中的石灰和钙质，使皮革柔软光滑；

3）在农药中用作除草剂的原料；

4）具有清洁去垢等作用，用于洗涤清洁产品；

5）在涂料墨水工业中用作pH调节剂和合成剂；

6）在塑料纤维工业中是可降解新型材料聚乳酸PLA的原料。

6 甲壳质与壳聚糖纤维

6.1 结构与性能

6.1.1 结构

（1）甲壳质和壳聚糖的化学结构

甲壳质又称甲壳素、壳质，英文名称chitin，是一种带正电荷的天然多糖高聚物。它是由2-乙酰胺基-2-脱氧-D-葡

萄糖通过β-（1→4）糖键连接起来的直链多糖，其化学名称是（1-4）-2-乙酰胺基-2-脱氧-β-D-葡聚糖，或简称为聚乙酰胺基葡糖。其结构式如图3.4-17所示。

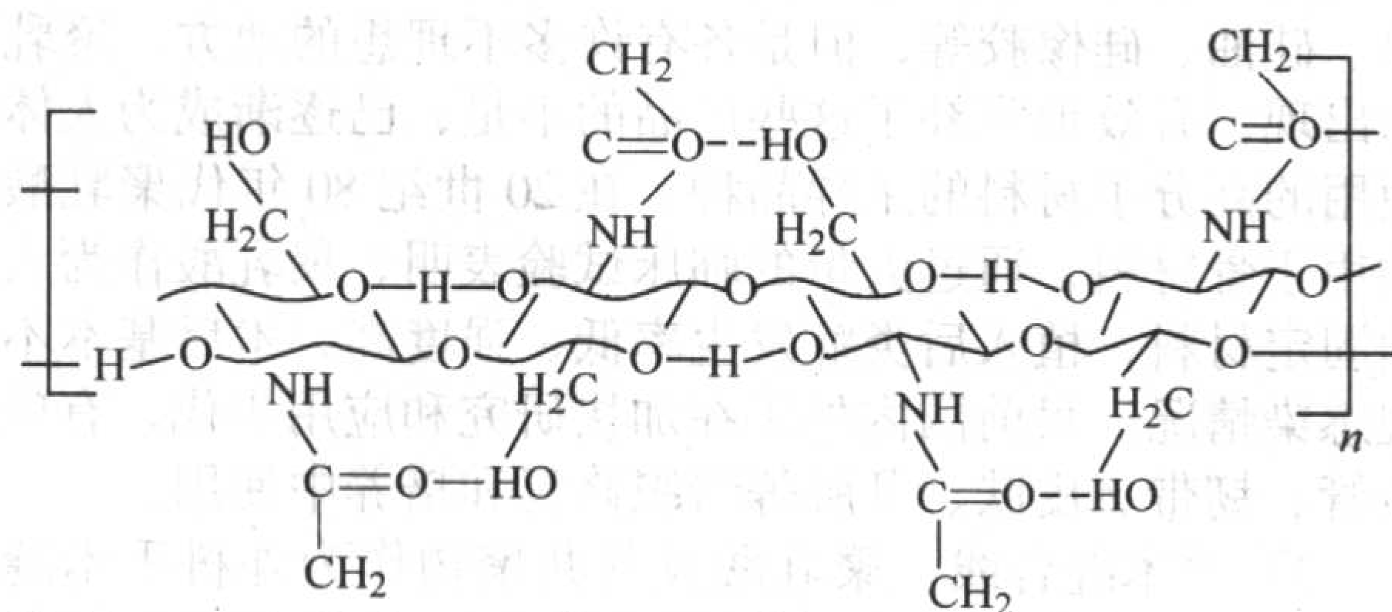


图 3.4-17 甲壳质的结构式

壳聚糖是甲壳质的重要衍生物，是甲壳质大分子脱去乙酰胺基的产物，故又称脱乙酰甲壳质、可溶性甲壳质、甲壳胺、甲壳糖等，英文名称 chitosan。其化学名称是（1-4）2-脱氧-β-D-葡聚糖，或简称聚氨基葡糖。其结构式如图3.4-18所示。

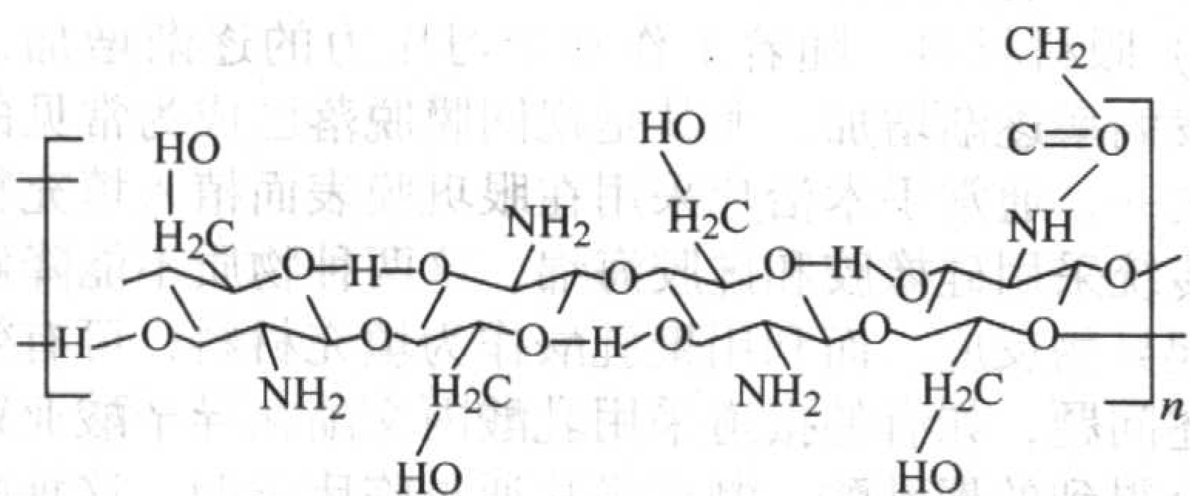


图 3.4-18 壳聚糖的结构式

一般而言，N-乙酰基脱去55%以上即可称为壳聚糖，或者说，能在1%乙酸或1%盐酸中溶解1%的脱乙酰甲壳素，这种脱乙酰甲壳素被称为壳聚糖，事实上，N-乙酰度在55%以上的甲壳素，就能在这种稀酸中溶解。作为工业品的壳聚糖，N-脱乙酰度在70%以上。

N-脱乙酰度在55%～70%的是低脱乙酰度壳聚糖，70%～85%的是中脱乙酰度壳聚糖，85%～95%的是高脱乙酰度壳聚糖，95%～100%的是超高脱乙酰度壳聚糖。N-脱乙酰度100%的壳聚糖极难制备。

甲壳素的每个糖基上，也许都有N-乙酰基，也许不一定都有N-乙酰基，凡是N-乙酰度在50%以上的，都被称为甲壳素，因为它肯定不溶于上述浓度的稀酸。由此可知，壳聚糖与甲壳素的差别，仅仅是N-脱乙酰度不同而已。换言之，甲壳素结构中，也有氨基葡萄糖的糖基，壳聚糖结构中，也有N-乙酰胺基葡萄糖的糖基。

甲壳质和壳聚糖化学结构的差异还可以进一步从红外光谱图中得以证实，图3.4-19所示为不同结构的甲壳质和壳聚糖的红外光谱（α、β结构的区别将在超分子结构部分详细介绍）。α-甲壳素的酰胺Ⅰ谱带是1 660 cm^{-1}，在近旁还有一个附加谱带1 633 cm^{-1}，而β-甲壳素就没有这个附加谱带；α-壳聚糖和β-壳聚糖之间却没有这种差别。α-壳聚糖具有酰胺Ⅰ谱带1 657 cm^{-1}，这说明在壳聚糖分子中还存在乙酰胺基，但吸收强度要比甲壳素的弱一些；—NH_2吸收谱带1 599 cm^{-1}的存在则是甲壳素分子没有的。β-壳聚糖也有酰胺Ⅰ谱带1 651 cm^{-1}和—NH_2吸收谱带1 583 cm^{-1}。显然，在甲壳素的红外光谱中是不会有-NH_2的1 599 cm^{-1}和1 538 cm^{-1}吸收峰。当然，不同来源的甲壳质和壳聚糖，其红外光谱有所差异，在此不再列举。

（2）甲壳质和壳聚糖的结晶结构

甲壳质与壳聚糖具有复杂的双螺旋结构，如图3.4-20所示。螺距0.515 nm，一个螺旋平面由6个糖残基组成。

甲壳质和壳聚糖大分子链上分布着许多羟基、氨基、乙酰胺基等，它们会形成各种分子内和分子间的氢键，这些氢键的存在，形成了甲壳质和壳聚糖大分子的二级结构-结晶结构。

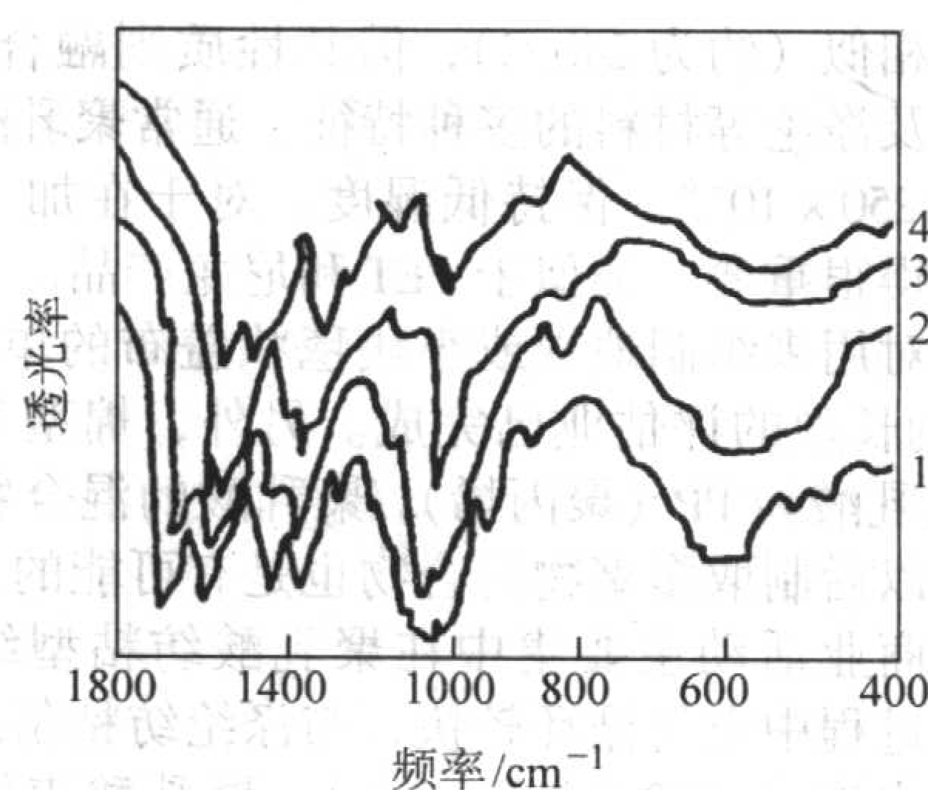


图 3.4-19 甲壳质和壳聚糖的红外光谱

1—α 甲壳素；2—β 甲壳素；3—α 壳聚糖；4—β 壳聚糖

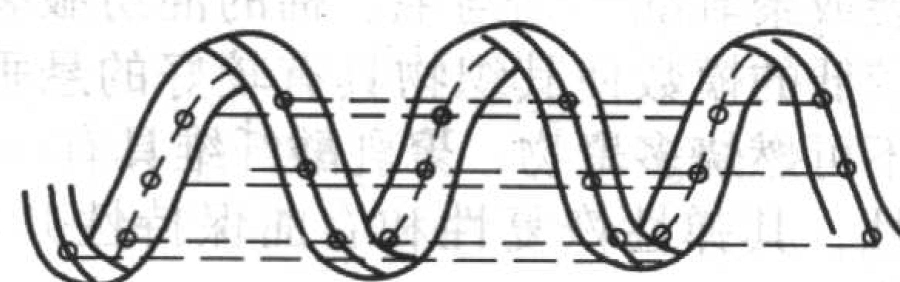


图 3.4-20 甲壳质和壳聚糖的双螺旋结构（虚线表示氢键）

甲壳质在自然界中是以多晶形态出现的，其结晶形态有三种，即α、β、γ。其中α-甲壳质存在于虾、蟹、昆虫等甲壳纲生物及真菌中，其结晶结构最稳定，在自然界中的藏量也最丰富；β-甲壳质存在于鱿鱼骨、海洋硅藻中，在其β-结晶中含有结晶水，故其结构稳定性较差；γ-甲壳质很少见，可在甲虫的茧中发现。α-甲壳质结晶中的分子链呈平行排列，形成堆砌紧密的结晶形态。β-甲壳质中的分子链呈平行排列，分子堆砌密度低于α-甲壳质，并且在β-结晶中存在着结晶水，因而其结构稳定性差，可以通过溶胀或溶解再沉淀转变成α-甲壳质。γ-甲壳质结晶中的每两条平等排列的分子链存在一条平行排列的分子链。

壳聚糖也存在着上述三种结晶状态。但其结晶形态和结晶度与反应条件和成形条件密切相关。壳聚糖的结晶度与其脱乙酰度有很大关系，当脱乙酰度增大时，壳聚糖的结晶度增大，壳聚糖的晶胞参数：Sakurai 根据X射线衍射图计算了虾壳壳聚糖膜的晶胞参数，a = 0.582 nm，b = 0.837 nm，c = 1.03 nm，β = 99.2°。莫秀梅等由蚕蛹壳壳聚糖纤维的X射线反射和透射衍射曲线，计算出 d_{100} = 0.979 8 nm，d_{001} = 0.917 6 nm，d_{002} = 0.5180 nm，d_{003} = 0.339 5 nm，d_{102} = 0.385 4 nm，d_{020} = 0.4588 nm。由此计算得到晶胞参数：a = 0.987 nm，b = 0.924 nm，c = 1.031 nm，β = 83.29°，为单斜晶系。

（3）纤维的形态结构

用显微镜观察甲壳素纤维时，其纵面和横截面的形态如图3.4-21所示。由图3.4-21可知该纤维粗细较均匀，其横截面为近似圆形，纵向形态有不规则孔洞。由于甲壳素纤维具有微细的小孔结构，所以有毛细管作用，它吸收的汗液可以迅速散发出去，使细菌不易附着并滋生，从而增强了抗菌效果，但是由于纤维中存在小孔，甲壳素纤维强力较低。

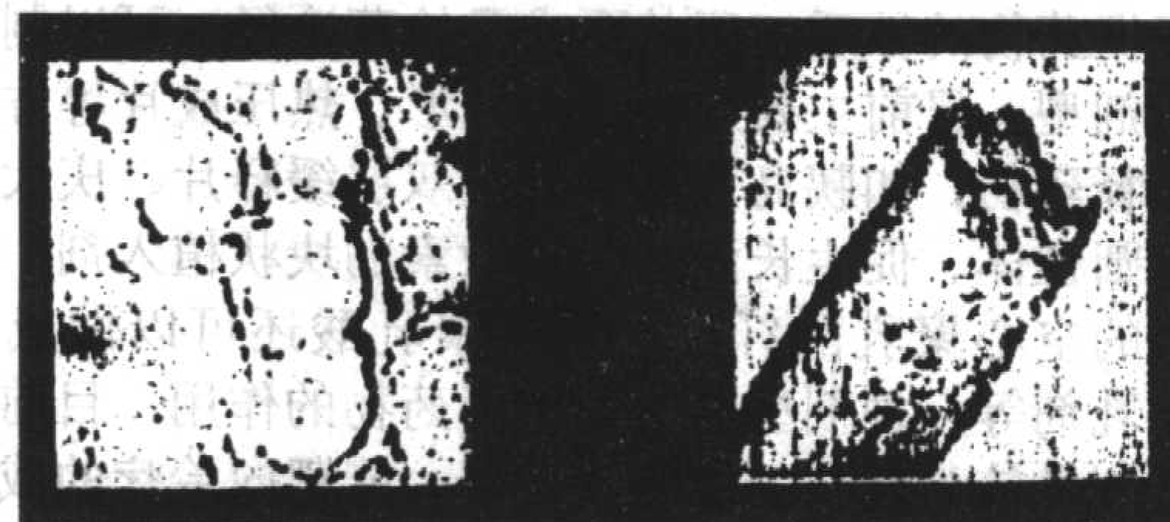


图 3.4-21 甲壳质和壳聚糖纤维截面和纵面的形态

6.1.2 性能

(1) 甲壳质和壳聚糖的一般物理性能

甲壳素是白色或灰白色无定形、半透明固体，相对分子质量因原料不同而有数十万至数百万，不溶于水、稀酸、稀碱、浓碱、一般有机溶剂，可溶于浓的盐酸、硫酸、磷酸和无水甲酸，但同时主链发生降解。

壳聚糖也是白色无定形、半透明、略有珍珠光泽的固体，故原料不同和制备方法不同，相对分子质量也从数十万至数百万不等，不溶于水和碱溶液，可溶于稀的盐酸、硝酸等无机酸和大多数有机酸，不溶于硫酸、磷酸。

N－脱乙酰度和黏度（平均相对分子质量）是壳聚糖的两项主要性能指标。通常黏度在 $1\ 000\times10^{-3}$ Pa·s 以上的（1%壳聚糖乙酸溶液）被定为高黏度壳聚糖，$(100\sim1\ 000)\times10^{-3}$ Pa·s 的被定为中黏度壳聚糖，100×10^{-3} Pa·s 以下的被定为低黏度壳聚糖。国外将大于 $1\ 000\times10^{-3}$ Pa·s 的定为高黏度壳聚糖，$(100\sim200)\times10^{-3}$ Pa·s 的定为中黏度壳聚糖，$(25\sim50)\times10^{-3}$ Pa·s 的定为低黏度壳聚糖。

壳聚糖有很好的吸附性、成膜性、通透性、成纤性、吸湿性和保湿性。

(2) 甲壳质和壳聚糖的化学性质

在一定的条件下，甲壳质与壳聚糖都发生水解、烷基化、酰基化、羧甲基化、磺化、卤化、氧化、还原、缩合、络合等化学反应，从而生成各种具有不同性能的甲壳质衍生物，扩大了甲壳质的应用范围。

甲壳质与壳聚糖分子中有活泼的羟基和氨基，具有强的化学反应能力。在碱性条件下 C-6 上的羟基可以发生如下反应。

羟乙基化——甲壳质糖和壳聚糖与环氧乙烷进行反应，可得到羟乙基化的衍生物。

羧甲基化——甲壳质和壳聚糖与氯乙酸反应可得到羧甲基化的衍生物。

氰乙基化——丙烯腈和壳聚糖可发生加成反应，生成氰乙基化的衍生物。

上述反应在甲壳质和壳聚糖中引入了大的侧基，破坏了其结晶结构，因而其溶解性提高，可溶于水，羧甲基化衍生物在溶液中显示出聚电解质的性质。

在酸性条件下可发生以下反应。

水解反应——甲壳质和壳聚糖在盐酸溶液中加热到100℃，便能充分水解生成氨基葡萄糖盐酸盐。

酰化反应——甲壳质和壳聚糖与酰氯或酸酐反应，导入不同相对分子质量的脂肪族或芳香族酰基。酰化反应可在羟基或氨基上进行。

酯化反应——甲壳质和壳聚糖可以与浓硫酸、发烟硫酸、三氧化硫/吡啶、二氧化硫/吡啶、氯磺酸等反应，反应产物在结构上与肝素相似，具有抗凝血作用。硫酸酯化剂最常用的是氯磺酸。在与甲壳质反应中，只在羟基部位进行磺化生成硫酸酯键。而对壳聚糖除羟基外，还会与氨基反应生成磺氨键。

(3) 甲壳质和壳聚糖的溶解性能

由于甲壳质大分子内具有稳定的环状结构和大分子间存在强的氢键作用，使得它的溶解性能较差，它不溶于水、稀酸、稀碱和一般的有机溶剂。甲壳质在浓硫酸、盐酸、硝酸、85%磷酸等强酸中能溶解，但同时发生剧烈的降解，使得分子量明显下降。甲壳质的溶剂主要有六氟丙酮、六氟异丙酮、甲酸－二氯乙酸、三氯乙酸或二氯乙酸与含氯烃类的混合物、二甲基乙酰胺－氯化锂、*N*-甲基吡咯烷酮-氯化锂混合溶剂等。甲壳质在这些溶剂中均能被溶解而制成具有一定浓度的稳定溶液。

壳聚糖分子中由于大量—NH_2 基的存在，使得其溶解性能大大优于甲壳质。它能溶解在甲酸、乙酸、盐酸、环烷酸、苯甲酸等的稀酸中制得均匀的壳聚糖溶液。因为壳聚糖大分子的活泼性较大，所以壳聚糖稀酸溶液即使在室温时也易分解，使溶液黏度逐渐下降，最后可完全水解成氨基葡萄糖。虽然壳聚糖溶液的稳定性比甲壳质溶液差，但与一般成纤高聚物溶液相比并不逊色，完全能满足纺制纤维之用。

壳聚糖的溶解，至少要三个因素的影响。

1) 脱乙酰度　不言而喻，脱乙酰度越高，分子链上的游离氨基越多，离子化强度越高，也就越易溶于水；反之，脱乙酰度越低，溶解度越小。

2) 相对分子质量　壳聚糖分子在分子内和分子间形成许多强弱不同的氢键使得分子链彼此缠绕在一起且比较僵硬，造成相对分子质量越大，缠绕越厉害，溶解度越小。在实验中可以观察到，当酸浓度和体积相同，样品量相同，样品的脱乙酰度也相同，相对分子质量高的壳聚糖比相对分子质量低的样品溶解得慢，溶解度也要小一些。相对分子质量小于8 000的壳聚糖可直接溶解于水中而不必借助于酸的作用。

3) 酸的种类　有的文章在说到壳聚糖的溶解性时，笼统地说壳聚糖溶于稀酸，这是不确切的，如稀硫酸、稀磷酸就不能溶解壳聚糖，如果把壳聚糖与稀酸作用看成是形成了一种高分子盐，那么，有的盐能溶于水，有的盐不能溶于水，就像钙盐，钙的硫酸盐和磷酸盐就不能溶于水，正因为稀硫酸不能溶解壳聚糖，因此可用稀硫酸代替碱溶液作为壳聚糖溶液的凝固剂。

(4) 甲壳质和壳聚糖溶液的可纺性

甲壳质与壳聚糖均可在适合的溶液中溶解而被制得具有一定浓度、一定黏度和良好稳定性的溶液，这种溶液具有较好的成膜或成丝强度，故它们具有良好的可纺性，可采用湿法或干湿法成形方法纺制甲壳质与壳聚糖纤维或薄膜。

(5) 甲壳质和壳聚糖的生物医药性质

1) 甲壳质与壳聚糖无毒性、无刺激性，是一种安全的机体用材料。

2) 从甲壳质与壳聚糖的大分子结构上来看，它们既具有与植物纤维类似的结构，又具有类似人体骨胶原组织结构，这种双重结构赋予了它们极好的生物特性，例如它们与人体组织有很好的相容性，可被人体内的溶菌酶分解而被人体吸收等。

3) 具有消炎、止血、镇痛、抑菌、促进伤口愈合等作用。这为甲壳质及其衍生物在医药领域的应用奠定了独占鳌头的基础。

(6) 纤维规格和质量指标

壳聚糖可按下述方法液晶纺丝。首先将壳聚糖溶于甲酸，配成5%（质量分数）溶液，接着蒸发溶剂约10天，以使浓度成为35%进入液晶态，以甲醇和2% NaOH溶液的混合液（4:1）为凝固液（25℃），干喷湿纺，喷丝口距凝固液面5 cm。所纺纤维的大角X光散射图中赤道线上8.7°和20.6°有两个锐的衍射点，偏光显微镜观察到纤维内有典型的取向液晶态结构——条带织构，分子光轴与纤维轴的夹角约为11℃，这些都表明有高度取向。断裂强度达到4.2 cN/dtex，是普通湿纺纤维的2倍以上，可与黏胶、棉、丝等天然纤维相比。

甲壳质、壳聚糖纤维及其捻制的缝合线，文献报道很多，严格地说，尚处于开发阶段，尚未制定统一的国际标准，国内也仅有某单位的企业暂行标准。甲壳质与壳聚糖纤维的主要质量指标见表3.4-27。用甲壳质或壳聚糖纤维加工制成的医用缝合线，为与国家专业标准统一，参照国家医药监督管理局1989年5月15日发布的医用羊肠线的规格代号、物理指标、试样实测和医院使用结果，制定相应的可吸收性医用甲壳质缝合线的规格、代号、线密度及其物理指标见表3.4-28。

表 3.4-27 甲壳质和壳聚糖纤维的质量指标

品种	线密度/tex	强度/cN·dtex⁻¹		伸长/%		打结强度/cN·dtex⁻¹
		干强	湿强	干伸	湿伸	
甲壳质纤维	0.17～0.44	0.97～2.20	0.35～0.97	4～8	3～6	0.44～1.14
壳聚糖纤维	0.17～0.44	0.97～2.73	0.35～1.23	8～14	6～12	0.44～1.32

表 3.4-28 甲壳质医用缝合线物理指标

规格代号	直径/mm	断裂强力/cN	打结断裂强力/cN
3/0	0.07±0.014	≥250	≥125
1	0.15±0.030	≥600	≥300
4	0.21±0.021	≥900	≥450
5	0.24±0.024	≥1 200	≥600
7	0.27±0.027	≥1 400	≥700

缝合线强力测试方法参照 GB 3916 标准实施。

6.2 品种

甲壳质和壳聚糖可以根据需要，加工成薄膜、纤维、无纺布、海绵、复合材料等。就纤维品种而言，主要按长丝、短丝和无纺布三个品种进行介绍。

6.2.1 长丝

长丝主要用于捻制或编织成可吸收医用缝合线。K. Koji 等于 1982 年报道了用蟹壳甲壳质粉为原料纺制的甲壳质单纤维捻制成外科用可吸收手术缝合线，其质量完全符合日本药典标准。1983 年，日本专利昭 58-183169 报道了用雪蟹壳甲壳质纺制成甲壳质纤维加工成可吸收外科手术缝合线的工艺等。江苏无锡、陕西咸阳有单位用壳聚糖及胶原为原料制造可吸收手术缝合线并已商品化。中国纺织大学与上海昆虫研究所、长征医院联合开发用从蚕蛹中提炼制取的甲壳质制成可吸收医用缝合线，已于 1992 年通过专家鉴定，国家医药监督管理局批准试生产。

6.2.2 短丝

切成一定长度的短纤维，经开松、梳理、纺纱、织布制成各种规格的医用纱布。

6.2.3 无纺布

将开松的甲壳质或壳聚糖短纤维经梳理加工成网，再经叠网、上浆、干燥或用针刺即成医用无纺布，或加工成纤维纸和纤维毡。早在 1982 年，日本专利昭 57-16999 提出了医用甲壳质纤维纸的制造工艺。

中国纺织大学采用市售虾蟹壳甲壳质纺制成纤维并进一步加工成的甲壳质非织造布医用敷料已于 1993 年通过上海市科委鉴定，并于 1994 年经上海市医药监督管理局批准试生产。

6.3 改性

甲壳质和壳聚糖纤维的改性，主要目的是提高纤维质量，特别是提高纤维的物理力学性能，目前改性的主要手段可以概括为三个方面。

6.3.1 提高纺丝原液质量

纺制甲壳质与壳聚糖纤维对原料甲壳质与壳聚糖有很高的质量要求。例如，要求原料既有优良的溶解性能又有足够高的相对分子质量，对原料的灰分、色泽、含水等都有一定的要求，这对目前尚未成熟的原料制造厂来说尚有不少值得研究的问题。

为提高甲壳质与壳聚糖的质量，近十年中提出了一些新的制备方法。林瑞洵等采用分步加酸法生产甲壳质的工艺具有产品质量好、酸利用率高、成本低、排放废水无污染等优点。井上胜博建议改进之处是甲壳质在配制纺丝溶液之前用醋酸酐和甲醇的混合液在 57℃时浸渍搅拌 4 h。这样处理过的甲壳质改善了溶解性能，在溶解过程中不发生降解，制得纤维的机械特性高。Xituno、Koji 等提出要求原料甲壳质配制成纺丝浆液的黏度能达到 1.5 Pa·s 以上，甲壳质的灰分含量小于 0.1%。如此高聚合度且灰分含量很低的甲壳质，可以用弱酸和乙醇处理的方法得到。D. Vanluyen.、V. Rössbach 提出制备壳聚糖的新方法，在碱处理过程中，将中间产物用水冲洗多次，为减小链降解的程度，可在混合物中加入苯硫酚或硼氢化钠，也可使脱乙酰反应在惰性气体保护下进行。为避免多糖的降解，碱处理过程尽可能在低温下进行。如果在脱乙酰化反应进行以前采用一种特殊的热处理方法，那么有可能打开甲壳质中的微纤结构，这样可以提高甲壳质的反应活性，使得脱乙酰基反应即使在低于 100℃的低温下也可以在 1 h 内完成。杨寄生等采用微波处理制取壳聚糖，在相同条件下微波脱乙酰和普通脱乙酰相比，降解要小，成品黏度高得多。微波干燥 8 h 黏度为 485 MPa·s，电炉干燥 8 h 黏度为 450 MPa·s。研究人员在不断探索新的生产甲壳质与壳聚糖的方法的过程中，发现了一些丝状真菌细胞壁中存在着可观的甲壳质，近几年美、日等国相继开展了这方面的研究，已有报道。随着发酵技术的进展，采用生物技术大规模生产甲壳质与壳聚糖将成为一种新的途径。

6.3.2 开发新型甲壳质和壳聚糖衍生物

在甲壳素分子中引入其他官能团或接枝、共混以改善其溶解性和成形加工性来生产功能材料，成为近年来甲壳素研究中最为活跃的研究方向。

6.3.3 改进纤维成形技术

从甲壳质和壳聚糖的结构来看，很容易形成分子内氢键，分子内氢键阻碍了 β-（1，4）苷键由于内旋转而引起的构象持续长度（persistence length），大分子链有很大的刚性，具有液晶性。1982 年，Ogura 报道了壳聚糖/10% 乙酸溶液（>40%，质量分数）具有典型胆甾相的指纹状织构，并指出羟丙基壳聚糖及其醋酸酯也有溶致液晶性。Sakurai 等报道了由液晶溶液制备的壳聚糖薄膜和纤维的典型的取向液晶态的条带结构。之后，Rout 等详细研究了壳聚糖系列衍生物的溶致液晶性，国内学者董炎明等详细研究了系列甲壳质和壳聚糖衍生物的溶致液晶性和热致液晶性。

普通湿纺的甲壳质和壳聚糖纤维的断裂强度较低，尤其是湿态强度低，即使经表氯醇化学交联，强度的提高仍然有限。但改善力学性能的最有效途径当属液晶纺丝。1982 年 Ogura 报道了壳聚糖/10%乙酸溶液（>40%，质量分数）具有典型胆甾相的指纹状织构，并指出羟丙基壳聚糖及其醋酸酯也有溶致液晶性。Sakurai 等进一步报道了由液晶溶液制备的壳聚糖薄膜和纤维中均能观察到典型的取向液晶态的条带织构。Rout 研究了 3 种 *N*-邻苯二甲酰化壳聚糖系列衍生物，采用 DMF 预溶胀壳聚糖的方法提高了取代度。均发现这三种衍生物有溶致液晶性。

George V. Delucca 等介绍，杜邦研究人员采用液晶纺丝方法制备了甲壳质乙酯/甲酯衍生物纤维，其强度大于 4.84 cN/dtex；用壳聚糖乙酯/甲酯衍生物制备出强度达 5.28 cN/dtex 以上的壳聚糖纤维，两者模量为 132 cN/dtex。现举例如下。

甲壳质乙酯/甲酯的液晶纺丝过程如下。

1）甲壳质乙酯/甲酯的制备　200 mL 二氯甲烷和 255 mL 甲酸（95%～98%）加入到带搅拌和氮气入口的 1 L 容器中，冷却至 0℃。把 288 mL 醋酸酐加入到上述溶液中再冷却至 0℃，加入 20 g 甲壳质后缓慢添加 6 mL、70%高氯酸，混合

物在0℃搅拌12 h。悬浮液用甲醇、丙酮、10%碳酸氢钠、水分别洗涤，最后再用丙酮彻底洗涤。抽气除去溶剂后，固体用空气干燥12 h，得到24 g白色甲壳质乙酯/甲酯。

2）甲壳质乙酯/甲酯的液晶纺丝　将由上述步骤制得的甲壳质乙酯/甲酯在24℃时溶解于60/40三氯乙酸/二氯甲烷混合物中，配成浓度13.5%溶液，溶液经测试证明为各向异性溶液，用一定装置进行干-湿法纺丝。

6.4 用途

我国早在《神农本草经》、《本草纲目》、《食疗本草》等古文献中，都明确记载甲壳质具有攻毒、散风活血、通脉消肿、止血生肌等功能。20世纪50年代我国对甲壳质的制备和应用进行了小规模的研究，并有产品问世，将壳聚糖作为涂料印花的成膜剂，代替阿克拉明应用于印染工业。70年代以来，我国甲壳质理论研究和应用开发工作取得了飞速进展，涉及的行业有医药、卫生、食品、化妆、化工、环保、纺织、轻工、农林、渔业、生物等领域。近几年用于无甲醛织物整理，印染工业普遍使用的“707”、“750”、BF、“605”、FD等黏合剂均含有壳聚糖成分，其他作为絮凝剂、烟草黏合剂也得到广泛的应用。山东威海生物材料有限公司研制的人造皮（Chimeherb）“奇美好”，由壳聚糖、角朊乙酸盐、中草药构成，在不同型烧伤创面上应用，取得了比较满意的效果。青岛海洋大学用壳聚糖配以明胶制造可吸收止血海绵，已批量上市。甲壳素可制成骨缺损支架材料。壳聚糖植入家兔前肢骨缺损实验证实，骨细胞可在其支架上爬形替代、生长良好。单纯将甲壳素及其衍生物用作骨科材料用于临床的研究不多见，但其常与其他材料复合用作骨科材料。通过对甲壳素进行分子设计，采用组织工程方法进行关节软骨修复和重建，已成为甲壳素研究开发计划的一个新目标。

甲壳质与壳聚糖的应用范围很广泛，主要应用于医学、食品、日用化工及其他领域，见表3.4-29。

表3.4-29　甲壳质和壳聚糖的用途

应用领域	主要用途
化工	凝聚剂、重金属离子吸收剂、涂料、分离膜、黏合剂、吸附剂、生化酶载体、纤维
医疗	人工透析膜、人造皮肤、可吸收手术缝合线、抗菌剂、药物缓释剂、止血棉、抗凝血剂
农业	杀虫剂、土壤改良剂、促进剂
食品	增稠剂、蓬松剂、食品添加剂、生化水处理剂、保健食品、保鲜剂
其他	保湿剂、香烟滤嘴、抗静电剂、成膜剂、接触镜片、化妆品

6.4.1 医学领域

甲壳质和壳聚糖纤维长丝主要用于捻制或编织成可吸收医用缝合线。由甲壳质与壳聚糖制成的医用缝合线在胆汁、尿、胰液中可以很好地保持其强度，使用后可以自行吸收，不引起过敏，还能加速伤口的愈合。上海长征医院、中国科学院昆虫研究所、中国纺织大学联合对甲壳质缝合线的酶组织进行化学研究，结果表明：甲壳质缝合线对机体无毒性及刺激性，具有良好的生物相容性，其慢性组织反应较羊肠线更为轻微，而且降解吸收速度比羊肠线快。这种缝合线作为外科手术线具有足够的强度和柔性，且其表面摩擦系数小，容易进入组织，打结性好。

由短纤维加工而成的纱布或无纺布，由于多孔，有良好的透气性和吸水性，透气量为1 500 L/（$m^2\cdot s$），吸水性为15%，裁剪成各种规格，经包装消毒，就成为理想的医用敷料。上海市长海医院烧伤科采用中国纺织大学研制的甲壳质无纺布医用敷料，选择50例Ⅱ度烧伤创面病员试用。年龄在19～48岁之间，烧伤面积在4%～46% TBSA之间。选择典型的Ⅱ度创面，清创后用瑞典产EPIC型Servo Med蒸发仪测定创面在敷贴甲壳质敷料（单层）前后的水分蒸发量（$X \pm S$）。测得敷料覆盖前创面水分蒸发量为（88.80±22.18）g/（$cm^2\cdot h$），敷料覆盖后为（89.40±30.02）g/（$cm^2\cdot h$），经统计分析论证了该敷料确有透气透水、性能良好的特点，这就保证了敷料下不积液，为控制感染、促进伤口愈合创造了条件。

日本尤尼吉卡公司与法国Roussel Medica公司于1998年4月联合推出甲壳质非制造布，商品名为Beschitin-W人造皮肤。10 cm×12 cm的人造皮肤售价为150美元。

6.4.2 服装

甲壳质和壳聚糖纤维还可与常规纤维混纺，制作高级内衣、内裤等。

6.4.3 环保行业

由甲壳质和壳聚糖纤维加工而成的纤维纸和纤维毡，用于水和空气的净化。

具有50～80 nm的壳聚糖纤维，可除去水中的氯臭而净化自来水。

含有2%壳聚糖纤维的天然或再生纤维素复合物可以生物降解，在深埋5 cm地下，经3个月即可以被土壤中的有机体彻底分解。

7 改性淀粉纤维

7.1 结构与性能

7.1.1 结构

淀粉是由葡萄糖组成的多糖高分子化合物，有直链状和支叉状两种分子，分别称为直链淀粉（amylose）和支链淀粉（amylopectin）。

直链淀粉是一种呈线状的基于葡萄糖的多糖，以脱水葡萄糖单元通过α-1，4糖苷键连接而成的长链高分子，如图3.4-22所示。葡萄糖分子间是脱掉一个水分子经糖苷键连接，所以又称为脱水葡萄糖单位。直链淀粉分子的一个尾端的葡萄糖单位具有一个伯醇羟基、两个仲醇羟基，还有一个具有还原性的半缩醛基，称为还原尾端。分子的另一尾端的葡萄糖单位具有一个伯醇羟基和三个仲醇羟基，称为非还原尾端。直链淀粉的分子聚合度约在200～2 000之间，一般为几百，因不同淀粉品种和生长的成熟程度差别很大。聚合度是指组成直链淀粉分子的脱水葡萄糖单位的数目，聚合度乘以脱水葡萄糖单位（$C_6H_{10}O_5$）分子量为直链淀粉分子量。

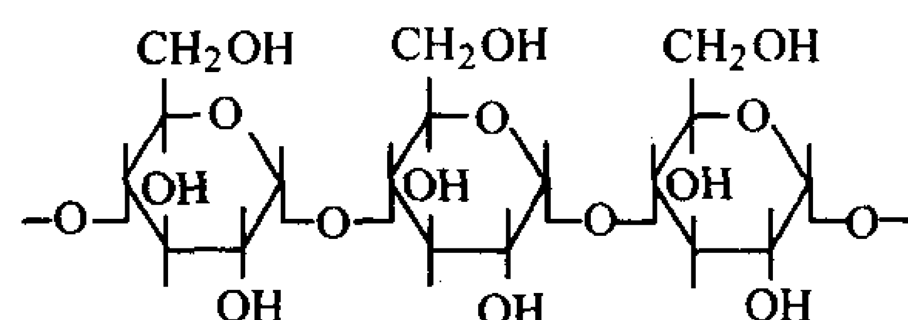


图3.4-22　直链淀粉分子结构

支链淀粉为具有支叉结构的高分子，支叉位置为α-1，6苷键，约占糖苷键总数的5%，其余为α-1，4糖苷键，如图3.4-23所示。聚合度在1000～3 000 000之间，一般在6 000以上，较直链淀粉大得多，为天然高分子化合物中分子量最大的一种。支叉侧链长度约有25个脱水葡萄糖单位，不同种类淀粉的支链淀粉在分子大小和支叉程度差别很大。

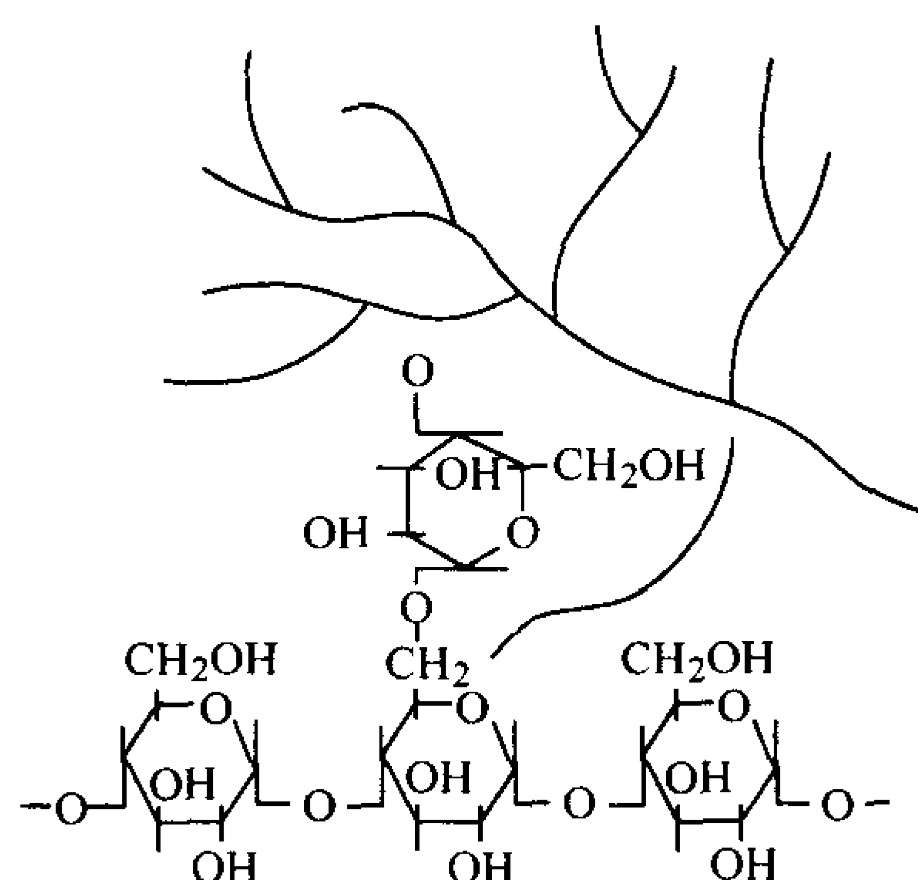


图 3.4-23 支链淀粉分子结构

有几种方法能将淀粉颗粒中的直链淀粉和支链淀粉分离开来。一种适于实验室中小量制备的方法是醇沉淀法，利用直链淀粉能与丁醇、戊醇等极性有机化合物生成络合结构的性质；另一种方法适用于工业生产的工艺，是由硫酸镁溶液分步沉淀法。

直链淀粉和支链淀粉在性质方面存在很大差别，见表3.4-30。直链淀粉遇碘溶液呈现深蓝色，为络合结构；支链淀粉遇碘呈现紫红色。这种碘着色反应被应用于淀粉的定性和定量分析。直链淀粉溶液不稳定，分子间趋向平行排列，不同分子间的羟基生成氢键，相互凝结成较大颗粒，体积增大，由溶液沉淀出来，即前述的凝沉现象；在较高浓度的溶液中，则变成半固体的凝胶。支链淀粉易溶于水，溶液稳定，黏度高，凝沉性很弱。2%浓度直链淀粉溶液在几分钟内即变成凝胶，同浓度支链淀粉则很稳定。

表 3.4-30 直链淀粉和支链淀粉的比较

项目	直链淀粉	支链淀粉
分子形状	直链状	支叉状
聚合度	200～2 000	1000～3 000 000
尾端基	分子的一端为非还原尾端，另一端为还原尾端	分子具有一个还原尾端和许多个非还原尾端
碘着色反应	深蓝色	红紫色
吸收碘量/%	19～20	<1
凝沉性	溶液不稳定，凝沉性强，凝胶强度高	易溶于水，溶液稳定，凝沉性很弱
络合结构	能与极性有机物和碘生成络合结构	不能
X射线衍射分析	高度结晶结构	无定形结构
乙酰衍生物	能制成强度很高的纤维和薄膜	无定形粉末，制成薄膜的强度很脆弱

淀粉颗粒中淀粉分子通过羟基的氢键结合，有的区域分子之间的排列具有一定的规律性，结合成“束”状的结晶结构；在结晶“束”之间的区域，分子间排列杂乱，为无定形结构。

这与纤维素不同，纤维素虽然也是由葡萄糖组成的多糖，但它是直链淀粉的异构体，葡萄糖单元通过 β-1，4 苷键连接，其结构如图3.4-24所示，氧原子和羟基成反式结构，这个不同造成了直链淀粉和纤维素的空间构型的不同。直链淀粉的构型比较弯曲，而纤维素则相对要直，结果是两种异构体在溶液中的溶解性能相对化学物质的反应性差异很大，也直接导致了淀粉在纤维方面的加工和使用比纤维素要难。

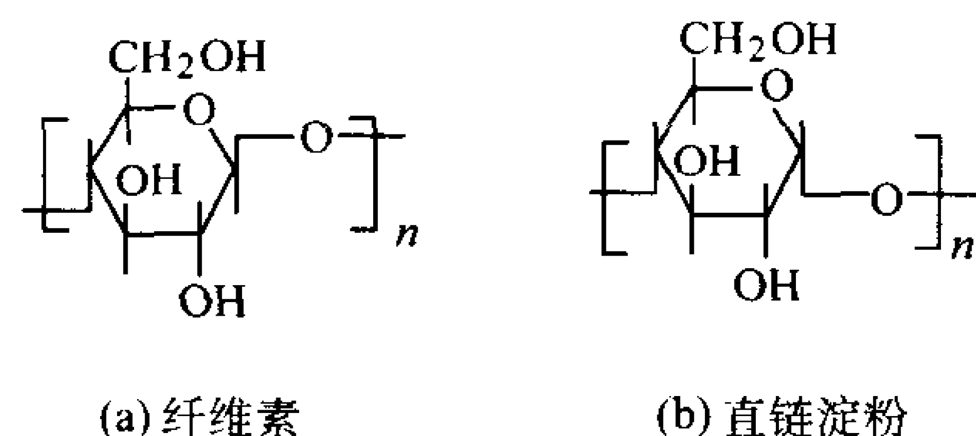


图 3.4-24 纤维素与直链淀粉的构型

在研制淀粉纤维时，由于支链淀粉含量高，不易溶于水，抗水性较好，有利于加工，且容易生物降解。但普通淀粉中支链淀粉含量高，支链淀粉分子庞大，呈球形，所以难以像纤维素那样成纤。美国培育的含直链淀粉量较高的玉米杂交新品种高直链玉米淀粉的直链淀粉含量可达70%，近年来其成本也大大降低，这种玉米淀粉使研制淀粉纤维成为可能。为进一步研制开发出性能良好的淀粉纤维品种，围绕淀粉颗粒结构、结晶结构以及化学结构的破坏，从而改变淀粉的亲水性和热塑性，开展了很多研究工作。

7.1.2 物理性质

淀粉是白色的微小颗粒，用显微镜观察颗粒是透明的，具有一定的大小和形貌，不同种类间存在差别，根据这些差别能用光学和电子显微镜鉴别淀粉的种类。

淀粉颗粒大小以颗粒的长轴长度表示，在2～150 μm之间，最小的为米淀粉，最大的为马铃薯淀粉。不同淀粉的颗粒形貌不同且颗粒中含有水分，一般在10%～20%之间。淀粉颗粒不溶于冷水和一般有机溶剂，能用于二甲基亚砜和二甲基甲酰胺。

7.1.3 化学性质

淀粉的分子中的 α-1，4 和 α-1，6 糖苷键（C—O—C）能受酸和酶的催化发生水解反应，生成较小分子的糊精、低聚糖、麦芽糖、葡萄糖等，工业上应用这种水解反应生产各种淀粉糖品。

淀粉分子具有很多羟基，通过这些羟基的酯化、醚化、氧化、交联等反应能改变淀粉的性质，工业上便是采用这些化学反应生产变性淀粉。淀粉羟基具有醇的化学反应性质，但由于高分子结构的关系，与普通醇化合物又有所不同。不同位置碳原子的羟基的相对反应活性存在差别，C_6 的伯醇羟基的反应活性一般高过仲醇羟基，但在有的反应中并非如此。淀粉分子中葡萄糖单位具有3个羟基，完全起反应，取代度为3.0，工业上生产的变性淀粉绝大多数为低取代产品，取代度在0.2以下。

淀粉的羟基能被氧化成酮基、醛基或羧基，淀粉的性质随之大为改变。氧化淀粉为工业上生产的一类重要的变性淀粉。

淀粉能与丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯等人工合成高分子单体发生接枝共聚反应，淀粉分子链上接有人工合成高分子链，共聚物具有天然高分子和人工合成高分子两者的性质，为制备新型化工材料开辟了新途径。制备共聚物可采用物理或化学引发方法，使淀粉分子上产生高活性的自由基。常用的物理方法为用放射性元素钴60的射线照射，也可用紫外线照射。常用的化学引发剂为铈离子，如硝酸铈铵，也能用铁离子和锰离子。

7.2 改性

多年来，随着淀粉在食品工业、化工工业的应用不断深入，已开发了许多变性淀粉品种，并大规模投入生产。其主要变性方法有物理变性、化学变性和酶法变性。物理变性的方法主要有：预糊化、超高频辐射处理和烟熏；化学变性的

方法主要有：糊精、酸变性淀粉，氧化淀粉，交联淀粉，酯化淀粉，羟烷基淀粉，阳离子淀粉，羧烷基淀粉和接枝共聚淀粉。

变性后淀粉的性质由淀粉来源、预处理方法和程度、直链淀粉与支链淀粉之比、分子量分布和聚合度分布、淀粉衍生物的类型、取代基性质、取代程度 DS、物理形态、缔合成分决定。

随着淀粉在可生物降解材料领域研发的深入，研究主要集中在淀粉的热塑性变性和亲水性变性两方面。热塑性变性主要通过接枝共聚、添加塑化剂以及共混的方法来改善热塑性；而亲水性变性主要是通过取代淀粉分子中的羟基和共混得以实现。淀粉的化学变性方法众多，但过去的变性淀粉其取代度一般都较低（$DS<0.2$），对高取代度变性淀粉的研究开展较少。而在制备可生物降解淀粉材料时，为获得满意的性质，可能需要较高的取代度。如何提高变性淀粉的取代度，同时使该变性淀粉具有良好的加工性能和使用性能，十分重要。

7.2.1 热塑性变性

在淀粉的变性中，热塑化是非常值得注意的方法。国内外的研究发现，热塑化的淀粉本身可像一般的塑料那样进行加工。淀粉热塑化可加入多元醇。多元醇类具有与淀粉相同的羟基，因此与淀粉大分子的相容性很好。当加入多元醇添加剂时，小分子渗入到淀粉分子之间，起到增塑剂的作用，从而降低了淀粉分子间的作用力，提高了链段乃至整个大分子的运动，因而使淀粉的断裂强度下降，断裂伸长率提高。经挤出塑化后，淀粉颗粒结构基本消失，球晶结构也受到破坏，发生了结晶相从晶态结构向非晶态结构的不可逆转变，可作为淀粉增塑剂的还有水、尿烷等。

在由30%～70%淀粉型高分子、30%～70%部分皂化的醋酸乙烯酯单元以及不含官能团的不饱和单体和脂肪族聚酯（如聚 ε－己内酮、乳酸、聚二酐醇）组成的共聚物中，加入由0～5%降解催化剂和0～5%增塑剂组成的混合物，经熔纺制成纤维，这种纤维可进一步加工成非织造布，这种布埋入土中的半衰期为2个月。

除物理方法以外，还可用化学方法，即制取淀粉的接枝共聚物来改善淀粉的热塑性。如淀粉与热塑性丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等的接枝共聚物含热塑性侧链，压成塑料或薄膜，具有可生物降解性。在35℃、0.5～1 h内，将活化淀粉颗粒加入20%甲基丙烯酸酯单体和6%高铈铵硝酸溶液，得到的接枝物塑模温度较低，褐色、柔软、半透明、易弯曲、质地结实，强度为17～21 MPa。但有关这种接枝型热塑性淀粉的成纤加工方面的研究尚未见有报道。

7.2.2 抗水性变性

淀粉的可生物降解性和亲水性一直是淀粉研究中的重点。一方面，正是淀粉的亲水性使其较容易生物降解；另一方面，亲水性又增加了淀粉制品加工的难度，如产品质量受水的干扰大、不稳定等。克服这个困难的方法是合成变性淀粉或是与较为疏水的聚合物混合。淀粉和羟基酸、尿烷、聚酰胺等混溶，或是将得到的淀粉产品用甲醛交联，均有可能得到制品的生物降解性和抗水性相协调的产物。

抗水性好的淀粉纤维，首先应用于造纸业。在20世纪80年代初，John. R. Hart 等以淀粉为例，指出了具备成膜能力的聚合物在成纤方面的可能性。

即使如此，淀粉用于造纸工业仍受到限制，主要是淀粉不能很好地留在纸张内，会随废液大量流出；同时，当淀粉含量超过纤维总重的6%时，会使湿的纤维网过度发黏，粘在加工设备上，给生产带来很多麻烦。由此，John. R. Hart 等开发了一种抗水性更好的淀粉纤维。他们采用沉淀介质的水溶液，得到不溶性淀粉微纤。它不仅克服了上述缺点，而且还具有以下优势。

1）淀粉本身具有良好的黏合性，而淀粉纤维的相互缠绕可使淀粉纤维黏合纸张网状结构的能力大大增强，从而提高纸张的抗张强度、耐折叠性、断裂强度等，还可掺合其他纤维。

2）随着淀粉含量的增加，可制成剥离纸和复印纸等。

3）这种纤维在非织造布工业中可用作黏合剂，它能很好地黏合聚酯纤维、尼龙、聚烯烃纤维和人造丝等化学纤维，还能黏合玻璃纤维、陶瓷纤维、石棉等无机纤维。

近年来在日本，人们将淀粉分散、加热、糊化，得到10%的淀粉溶液，挤入40%的 $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液中，可得到纤维状凝胶。把纤维与碳酸钙、二氧化钛等复合，或与PVA等水溶性高分子复合，可控制纤维直径、改变纤维形态、提高稳定性，这在造纸工业中可作为替代木浆的材料。

把疏水性高的烯烃和淀粉与羟基相连的碳结合，使该羟基的亲水性减弱，从而提高淀粉的抗水性。最近，日本有报道将淀粉溶于DMSO，搅拌溶解，与丙烯腈的DMSO溶液混合，加入十二烷基硫醇和过硫酸铵反应，将得到的丙烯腈接枝淀粉共聚物纺丝，拉伸后在沸水中处理30 min，得到了强度较高的纤维（1.59 cN/dtex），该纤维手感柔软，并有衣料质感，有望成为服用纤维。

近年来，随着淀粉可降解塑料研究的升温，国外对高取代度淀粉醋酸酯已引起重视，并开展了有关这方面的研究。在高取代度淀粉醋酸酯中，羟基被长链取代，淀粉分子间的氢键大大减弱，大分子可在较低温度下运动，从而达到降低熔融温度的目的；同时，由于羟基被取代，其亲水性也会发生显著减弱。

Sagarh 和 Merrill 等指出，高取代度的淀粉衍生物可大大改变淀粉的原有性质，淀粉酯的取代度越高，侧链越长，热塑性和亲水性的改变就越明显。他们通过研究还发现，酯基起内增塑作用，可塑性的提高反映在材料的流变学、热学及力学性能的改变上。Maheras 等用高取代度的淀粉醋酸酯和纤维素醋酸酯共混，制成了纤维和塑料制品。由于高取代度的淀粉醋酸酯熔点较高，Brochers 提出通过加入相对分子质量为100～1 000的增塑剂，如甘油三醋酸酯等，可使熔融温度降低到150℃左右。Tanaka 将淀粉和乙烯类化合物在酯化催化剂的作用下反应，得到的淀粉酯性能较为理想，分子量高，具有相当好的力学性能，并能防水。

7.2.3 均匀化变性

凝胶化可使淀粉均匀，大大提高淀粉的可加工性，并改善制品的强度。如淀粉和PCL均能生物降解，但两者的力学性能均较差，如果不将淀粉经过任何处理就与PCL混合，会使掺混物的性能急剧下降，但如果将淀粉凝胶化后再与PCL混合，就会表现出很好的可降解性和力学性能。在共混方面，凝胶化作用也相当有用，若淀粉直接混合可能导致产品不均匀，机械强度差，可降解性差，而将淀粉物化后共混可以明显改善这一缺点。高淀粉含量的混合物（40%～60%的淀粉）常通过热处理、预凝胶作用和化学改性的方法使淀粉均匀地分散在聚合物中，可以改善聚合物的降解性能。

该技术在淀粉纤维的制造中已大量应用。在运用湿纺制造淀粉纤维时，溶解和糊化几乎已成为必不可少的步骤。在熔纺时，目前的研究也表明淀粉和其他添加剂混合越均匀，加工和使用性能就越好。矶贝明等曾经在淀粉浆中加入各种添加剂，并将原淀粉和膨润后的淀粉制得的淀粉纤维进行比较，发现用膨润后的淀粉和添加剂的混合物制得的淀粉纤维添加到纸张中，可大大提高纸张的耐折性。

7.2.4 酶法变性

除了直接将变性后的淀粉纺制成纤维外，还可利用酶等加工工艺将淀粉转化为聚乳酸，再制成纤维，用该方法得到

的纤维性能优良。在此不做详细讨论。

7.2.5　接枝法变性

在淀粉分子上接上一个合成高分子，使其产物兼有天然高分子淀粉和合成高分子的特性，使淀粉具有更好的应用性能，扩大使用范围。天然高分子淀粉要与合成高分子通过化学键联结起来，一般都是将淀粉分子先引发成自由基，利用淀粉自由基的活性与合成高分子的单体起连锁反应，接上合成高分子。通过选择单体种类和控制连锁反应程度来控制产品的性质。美国 General Mille Chemicals 公司、CPC 国际淀粉公司、欧洲 Unilever 公司、日本三洋化成公司都在进行淀粉接枝物的研制。淀粉接枝物一般有：淀粉/丙烯腈、淀粉/丙烯酸、淀粉/丙烯酰胺、淀粉/聚甲基丙烯酸酯等。

接枝后的淀粉共聚物可以用来生产淀粉塑料制品和通用塑料的填充料。其产品广泛用于农业、医疗、卫生、包装和环境治理等方面。

7.2.6　根据不同用途进行变性

为了进一步提高可降解性，用高速搅拌截断支链淀粉（因直链淀粉比支链淀粉容易降解），以增加直链淀粉的含量，可加速淀粉/PVA 体系的降解；也可通过采用支链淀粉与直链淀粉分离的办法提高直链淀粉的含量。将淀粉经物理或化学方法加工成可溶性的糊精、羟乙酰淀粉等形式，配合相应添加剂，可制得性能各异的淀粉黏合剂，替代一些由石油化工品合成的有毒胶黏剂。对多糖物质（包括淀粉）的 6-羟基或 2、3-羟基进行氧化，可生产具有生物降解功能的聚羧酸盐（酯）。

在纤维方面，将淀粉纤维和可降解的传统高分子成纤材料结合起来使用，可使两种材料的应用相得益彰。Friedrich Buehler、Thusis 等用可熔纺淀粉复合物、可熔纺聚合物和常规熔纺添加剂这三类物质，制成了可熔纺含淀粉的纤维。其中，可熔纺淀粉复合物由一种或一种以上变性淀粉或原淀粉、脲及其衍生物以及乳化剂、润滑剂等组成；可熔纺聚合物由可降解聚酯、聚醚或脂肪族聚酰胺组成；常规熔纺添加剂由消光剂、稳定剂、增塑剂等组成。这三类物质在应用时，可根据用途调节其比例。进一步的研究表明，在淀粉存在的情况下，聚酯、聚醚或脂肪族聚酰胺更容易降解，且这三类物质混合越均匀，水解基团间相隔的碳链越短，生物降解速率越快。

由于淀粉变性方法众多，因而可根据淀粉组分的冷水可溶性、热水可溶性和不溶性制得具有各种特点的纤维。如具有热水可溶性的变性淀粉与其他聚合物制成的纤维经过热水处理，洗去淀粉，就可得到多孔纤维或中空纤维，这类淀粉的吸液能力突出，有望制成敷料，而多孔纤维还可进一步加工成快干纤维；加大热水可溶性淀粉的比例，加工成易耗性织物（如一次性医用材料），使用后用热水去除淀粉成分，可回收利用聚合物组分，而溶于热水中的淀粉可生物降解，对环境无污染。由于淀粉的亲水性，上述纤维还可通过调节淀粉的含量来调节纤维中总的含水量，从而改善织物的吸水性，提高其服用性能，并相应具有抗静电或阻燃等特殊功能。

另外，将混合物通过异形喷丝板，可加工成星形、三角形等异形纤维；也可制成超细纤维，进而加工成具有麂皮风格的面料。

7.3　品种与用途

淀粉作为自然界一类极为丰富的资源，由于可再生、可降解，有“取之不尽”、友善环境的特点，在石油资源日益枯竭，环境问题越来越成为“可持续发展”核心问题的今天，研究开发淀粉产品具有十分重要的意义。近年来，对天然高分子材料如何取代传统高分子材料的研究不断深入正是顺应了时代的要求。由于天然高分子材料与传统的高分子材料在结构上有较大区别，因而在研究如何改善它们的加工性能和使用性能时，既要借鉴传统高分子材料的加工方法，又不能被原有的方法和经验所限制。

对于淀粉纤维而言，目前，其应用范围已从原先的造纸、非织造布拓展到了今天的服用纤维、医用材料等领域。近年来，对淀粉纤维的研制开发在不断深入，并已取得一定的进展。当前，如何综合运用物理或化学的方法，围绕成纤的要求，提高淀粉的热塑性、抗水性，改善淀粉的可加工性和使用性能，从而充分发挥淀粉和淀粉纤维的优势，是一个前景较广、潜力较大的课题。开发的纤维可用于服用、增强材料、卫生材料、黏合剂、品种、纤维、无纺布、改性纤维等。

编写：张玉梅（东华大学）
王华平（东华大学）
赵婷婷（东华大学）
王俊杰（东华大学）
李亩富（东华大学）

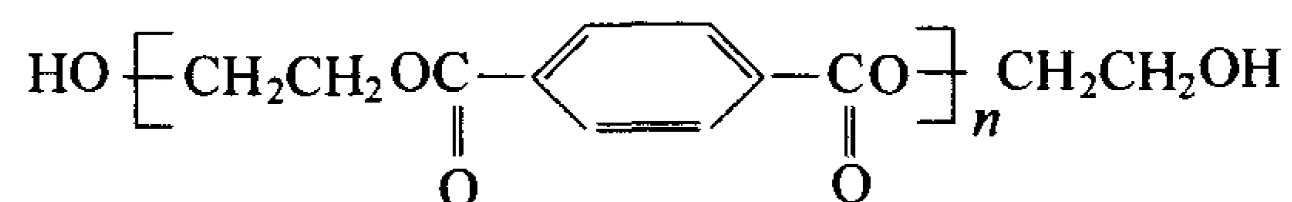
第5章 聚酯纤维

1 结构与性能

1.1 结构

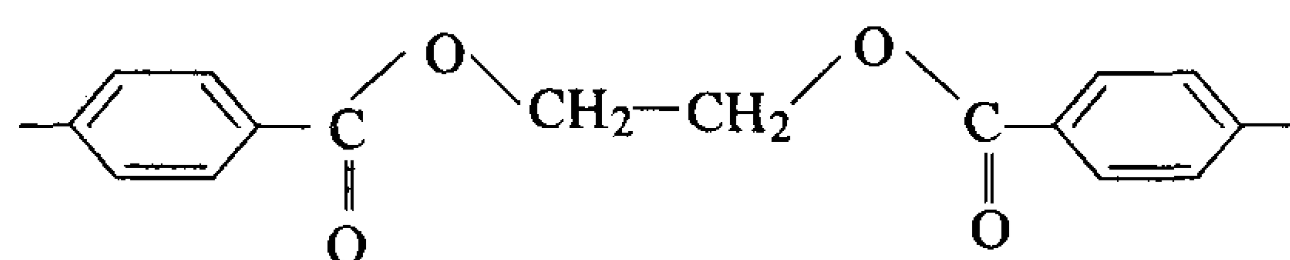
1.1.1 分子结构

聚酯是指分子链中含有酯基的聚合物的总称，一般为二元羧酸与二元醇缩聚的产物。用于纤维生产的聚酯是采用对苯二甲酸与二元醇的缩聚产物，可以用下述结构式表示：

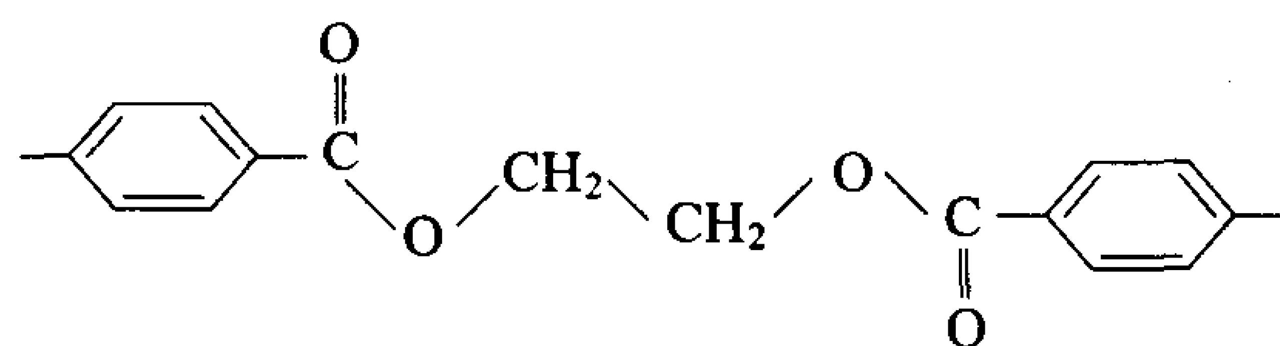


组成成纤聚酯分子的二元醇可以是乙二醇、丙二醇和丁二醇，其对应的聚酯分别是聚对苯二甲酸乙二酯 PET、对苯二甲酸丙二酯（PTT）和对苯二甲酸丁二酯（PBT）。聚酯的分子结构对称，是不含支链的线型大分子，具有成纤聚合物的结构特点。从聚酯的分子结构可以看出，聚酯分子的重复单元结构由三部分组成，即酯基、苯环和亚甲基链，大分子的两端各有一个羟基。结构单元的每一部分都对聚酯的性质有相应的影响。聚酯的刚性来源于刚性基团对苯二甲酸基，它能作为一个整体而振动，而不受邻近的柔性亚甲基的影响，表现出极大的刚性链特点，因此 PET 的熔点可以高达264℃。当柔性链段亚甲基的长度增加时，聚酯的熔点会相应地下降，例如 PBT 重复单元结构中含有四个亚甲基，它的熔点比只含有两个亚甲基的 PET 低约 45℃，其原因是对苯二甲酸基的刚化作用被柔性脂肪链减弱。

由于重复单元结构中亚甲基链的 C—C 键容易内旋转，聚酯分子链以不同的空间构象形式存在。聚酯的构象可以通过红外光谱等方法进行测试和表征。以 PET 为例，其分子链一般采取两种构象，即反式和旁式。旁式构象的能量比反式构象要高。



PET的旁式构象



PET的反式构象

在不同生产阶段的 PET 纤维中，两种构象的浓度是不同的，但是这两种构象在一定的条件下可以相互转变。聚酯分子的构象决定其聚集态结构，无定形 PET 大分子是旁式构象，当把聚酯熔体迅速冷却时即可得到这种构象。而结晶 PET 分子采取反式构象，反式构象有利于聚酯的结晶。PET 分子链的结构具有高度的立构规整形，所有的苯环几乎同处于一个平面，因此它具有较强的结晶倾向。当温度高于 PET 的玻璃化温度时（无定形为 67℃，晶型为 81℃），聚酯的分子链可转动发生重排，约在 100℃时开始结晶。在结晶过程中旁式构象逐步转化为反式构象。

相对于 PET 而言，PBT 的空间结构要复杂一些，其原因是 PBT 单体链节不是完全伸直的。PBT 重复单元结构中含有四个柔性的亚甲基链节，其可能的空间构象显然比 PET 更加复杂。可扭曲的分子链在拉力下容易伸直，故 PBT 的屈服应力比 PET 要低得多，该性质被用来制造弹性纤维。

与 PET 和 PBT 重复结构中的偶数个亚甲基单元相比，PTT 在两个对苯二甲酸单元之间存在着三个亚甲基单元。这种化学结构中奇数个亚甲基单元会在大分子链之间产生“奇碳效应”，使苯环不能与三个亚甲基处于同一平面，临近两个羰基的斥力不能呈 180°平面排列，只能以空间 120°错开排列，由此使得 PTT 大分子链形成螺旋状排列，最终影响 PTT 的物理性能。研究表明，PTT 大分子链中的—O—CH_2—CH_2—CH_2—O—单元具有能量最低的反式-旁式-旁式-反式构象，即呈现明显的“Z”字形构象，使得 PTT 大分子链具有如同线圈式弹簧一样变形的弹性。这种非伸直链型的螺旋状结构就像弹簧一样，在纵向外力作用下，“旁式”单元发生键旋转而转变为“反式”构象。由于这种构象转变仅仅包含 C—C 和 C—O 键旋转，很容易发生分子链的伸长，而且在这种键旋转过程中分子的构型并未发生变化，所以构象转变完全是可逆的，除去外力后又恢复原状。这种结构赋予了 PTT 良好的内在回复性，而且纤维的模量较低。

由于聚酯的分子链节是通过酯基连接起来的，故许多重要的物理化学性质均与酯基的存在有关。如在高温或有水分存在的条件下，聚酯分子内的酯基极易发生水解，使聚合度降低。另外，聚酯在缩聚反应过程中可能伴随有副反应的发生，例如热氧化裂解、热裂解、水解等。这些副反应可能会产生羧基和醚键，以致破坏聚酯分子结构的规整性，减弱分子间的相互作用力，使熔点降低。

1.1.2 聚集态结构

（1）结晶结构

聚酯纤维结晶结构特征可以从两个方面来理解，一是卷绕丝本身的晶态结构，二是熔体纺丝中结晶过程的发展。

卷绕丝的结晶特性包括晶格结构、结晶度、结晶形态和结晶取向等。它们对于纤维的物理性质都有特殊的影响。而熔体纺丝中结晶结构的发展，是一个动态的行为过程，它直接与纺丝工艺关联，同时决定卷绕丝的结构。

成纤高聚物的晶体结构大多数为对称性较小的晶系，如三斜、单斜、正交晶系等，也有少数为六角晶系。聚酯类大分子链在晶区中的堆砌与单体链节的基本结构密切相关。图 3.5-1 所示为 PET、PTT、PBT 在结晶状态下大分子链的构象。在结晶单元中 PET、PBT 的分子链为类似于伸直的棒状结构，分子链也几乎展开。PET 的结晶单元在 c 轴上的长度是分子链完全展开时的 98%，PBT 为 88%～96%，而 PTT 的结晶单元在 c 轴上的长度则是分子链完全展开时的 75%。分子链结构上的区别，使这三种典型的成纤聚酯的结晶有很大的不同。

PET、PTT、PBT 均属三斜晶系，但其晶胞参数却有较大的不同。PET 其晶胞参数为：$a = 0.456$ nm，$b = 0.594$ nm，$c = 1.057$ nm，晶轴间的夹角分别为：$\alpha = 98.5°$，$\beta = 118°$，$\gamma = 112°$，在晶胞中其大分子链几乎完全伸直，酯基的偶极性因为电子稳定化作用位于苯环平面，而晶腔中只有一个单体链节。因为空间排列密度高，苯环核在链方向上有很小的相对位移，以致 π 电子云不能完全起作用。于是酯基的偶极方向上（与苯环几乎平行）形成薄页面。如前所述，PET 分子链中存在刚性链苯环和柔性链亚甲基，其间由酯基连接，

是典型的刚柔性共存，并且以刚性为主的线型大分子。如图3.5-1所示，PET分子构象较为僵直，分子间又无明显的相互作用力。在一般状态下，链段很难通过内旋转或运动来调整其状态，形成规整排列的结晶结构。快速冷冻的PET熔体切片或PET初生丝，往往会采取无定形结构。通常要使PET纤维产生结晶，必须给予一定程度的牵伸，使大分子伸直排列，而由此产生的取向排列会诱发晶核的生成和迅速发展。在PET的结晶结构中，分子链以折叠链和伸展链两种构象形式存在，折叠主要是两个亚甲基链的柔性弯曲所致，两种构象形式均能形成有序排列。折叠链片晶的厚度一般在25～30 nm，而伸展链结晶厚度在100～200 nm。PET分子的晶胞形式如图3.5-2所示。由于涤纶是取向诱导结晶，故通常是高取向高结晶的结构。PET纤维的微细结构，一般用缨状折叠链片晶理论来解释。图3.5-3所示为PET片晶与原纤结构示意图。

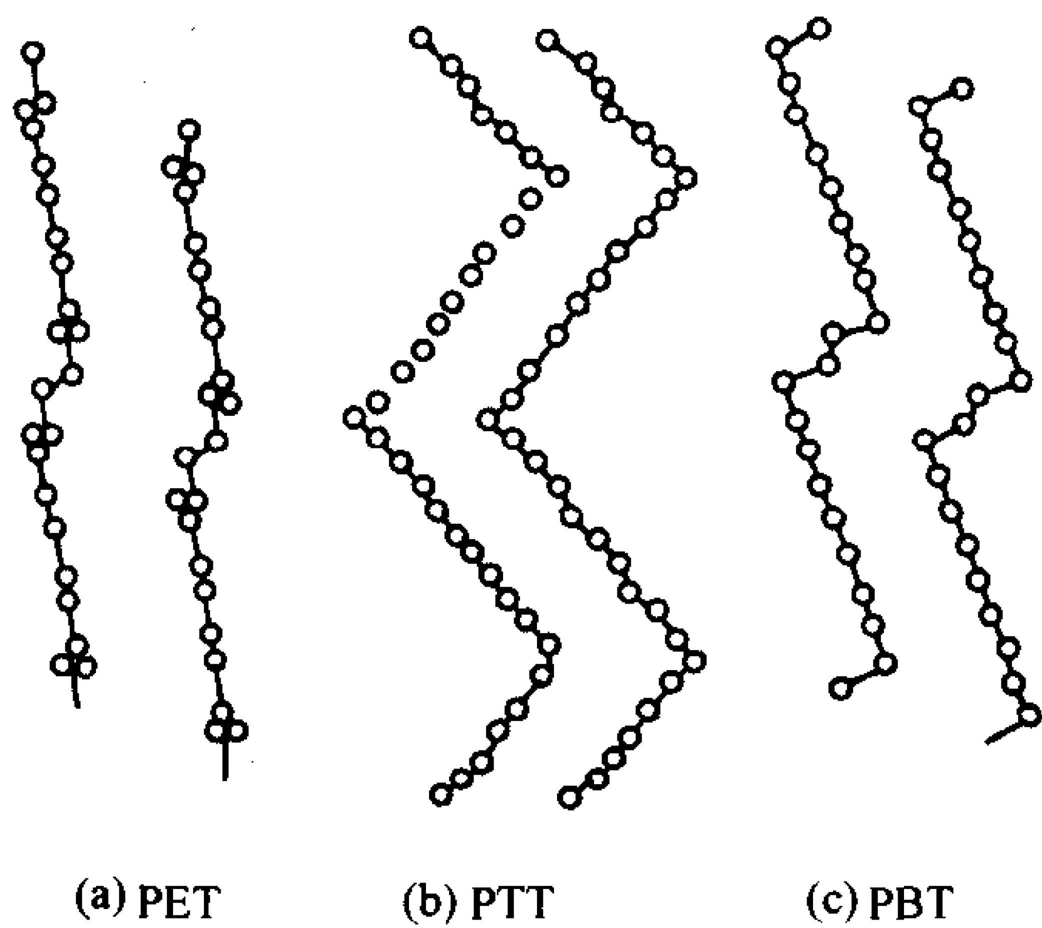


图3.5-1 几种聚酯在结晶状态下分子链的形态结构

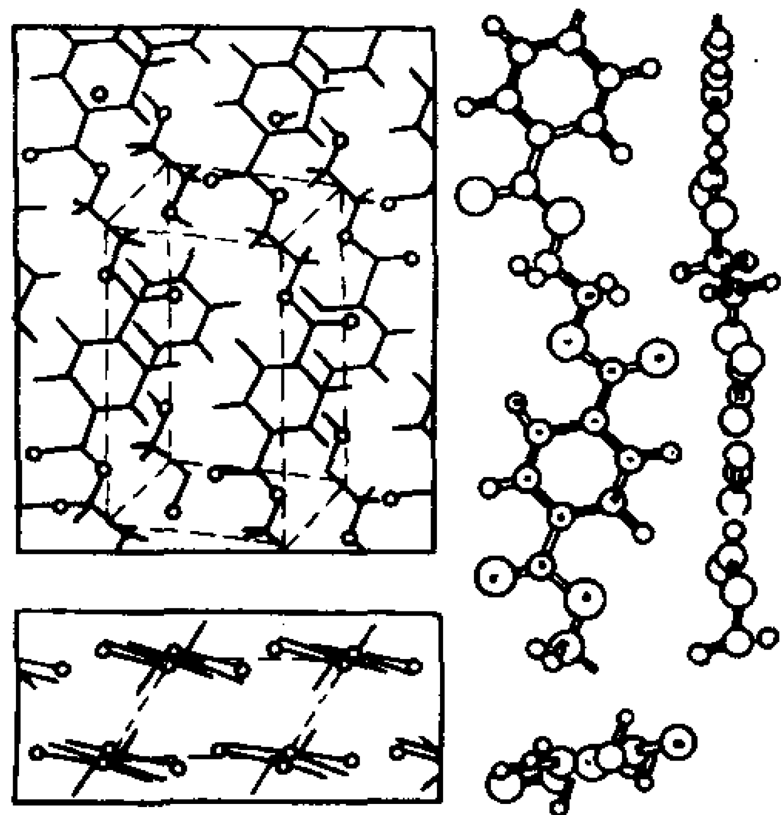


图3.5-2 PET晶胞结构图

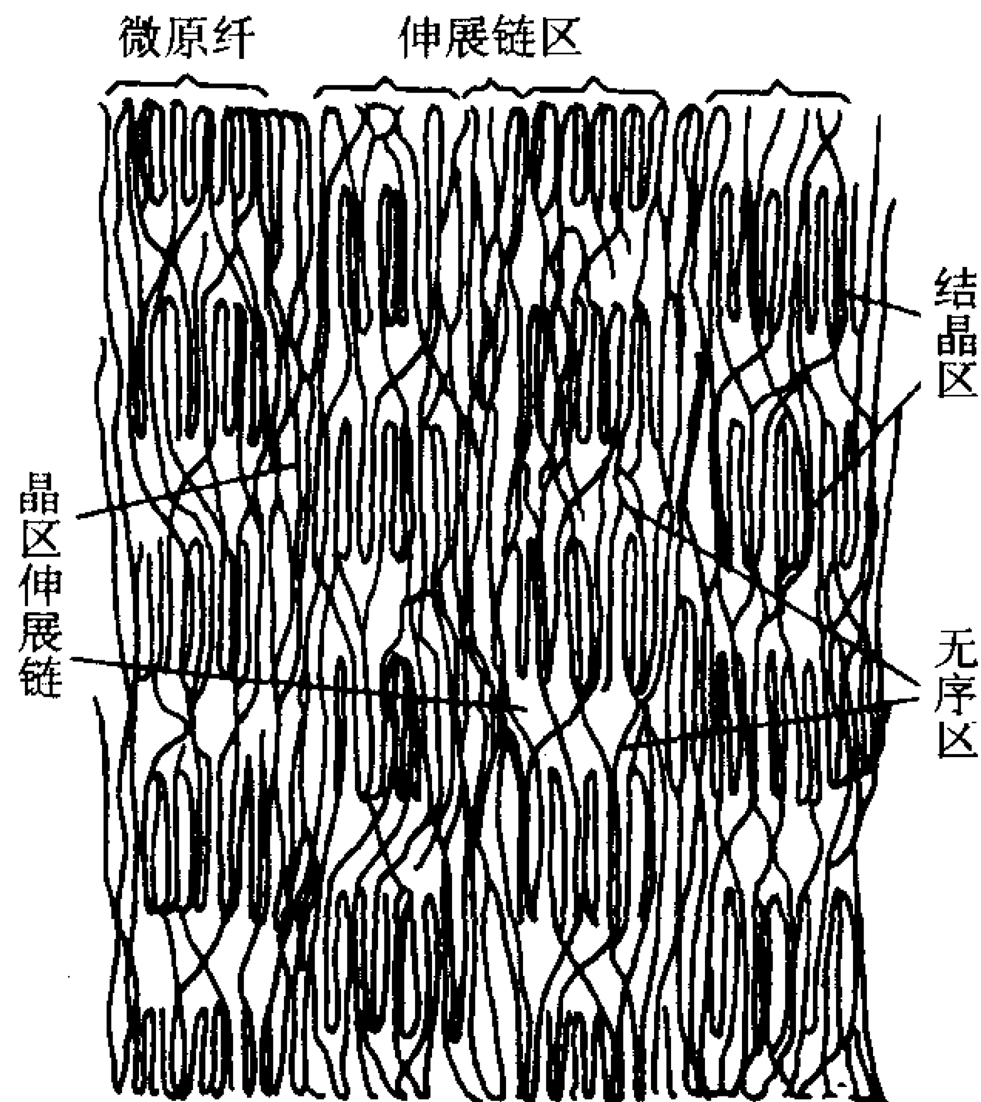


图3.5-3 PET片晶与原纤结构示意图

PTT结晶结构也属于三斜晶系，每个晶胞沿 c 轴方向含有一个大分子链的两个重复单元。Ho Rongming等得到了PTT比较精确的晶胞参数，与PBT不同，当去除拉伸力后，PTT纤维并未发生结构形变。这一具体的特征也许可以用来解释PTT的弹性回复优于PET和PBT。表3.5-1列出了三种聚酯的晶胞参数。

表3.5-1 三种聚酯的晶胞参数

晶胞参数	PET	PTT	PBT	
			α	β
a/nm	0.456	0.458	0.483	0.495
b/nm	0.594	0.822	0.594	0.567
c/nm	1.075	1.812	1.159	1.295
α/(°)	98.5	96.9	99.7	101.7
β/(°)	118	89.4	115.2	121.8
γ/(°)	112	111.0	110.8	99.9
ρ	1.41		1.33	
XRD	1.455	1.429	1.404	1.283

(2) 取向结构

取向是聚合物大分子在应力场中的结构单元沿外力作用方向上的择优排列。取向过程是纤维制造中重要的结构形成过程之一，它对纤维的性能有极大的影响。纤维在经过充分的取向之后才具备其必需的物理力学性能，因此纤维在加工过程中的取向是必不可少的。在理论上取向态可以用纤维所有的结构单元在空间的分布函数来描述，由于取向的材料常表现为各相异性，所以在实际应用中常用各相异性来表示纤维的取向状态，如双折射等方法。

就成品纤维而言，纺丝工序和拉伸工序是取向形成和发展的主要环节，尤其是拉伸工序是决定成品纤维取向度的关键工序。但是纺丝过程中得到的取向度，即所谓预取向度，对拉伸工序的正常操作、成品纤维的取向度、拉伸过程中的结晶动力学、晶体形态也有一定的影响。

纺丝过程中的取向是聚合物在熔体状态下的流动取向与固化之后纤维形变取向的综合结果。前者包括喷丝孔切变流场中的流动取向和出喷丝孔后熔体细流在拉伸流场中的流动取向。由于喷丝孔中存在径向速度梯度场，所以聚合物熔体在喷丝孔流动中取向属于剪切流场取向。在稳态剪切条件下，取向度正比于速度梯度与扩散速率之比。在非稳态条件下，从喷丝孔挤出的熔体细流的取向度是喷丝孔中通过的时间与稳态建立时间的函数。所谓稳态建立时间就是达到稳态所必需的特征时间。在喷丝孔中流动时，熔体温度较高，因而松弛时间较短，加之喷丝孔长度通常不大，所以熔体通过的时间也很短，造成的取向就小。此外，由于在熔体状态下大分子链的松弛时间小，一旦熔体脱离喷丝孔的束缚，部分取向的结构在挤出胀大区域中很快松弛殆尽。实验证明，喷丝孔中流动取向对成品纤维取向的贡献很小，甚至可以忽略不计。与熔体在喷丝孔中的剪切流动取向相比，丝束在纺丝线上的拉伸流动取向是初生丝取向的主要来源。在纺丝线上的拉伸流动取向过程中，控制取向的速度场是拉伸流动中的轴向速度梯度。

形变取向发生在纺丝线上的固化区，其大小取决于形变比。聚酯丝束固化后的形变可以分成不可逆塑性形变和可逆的弹性形变。在外力消除后，由塑性形变产生的取向可以保留下来，而在外力消除后，由弹性形变产生的取向逐步消失。

此外，聚酯结晶在纺丝过程中也存在一定的取向，因为熔体纺丝中的结晶过程是在应力作用下发生的多分子取向。在取向过程中可能会伴随有少量的结晶粒子，这些结晶粒子在外力作用下具有一定的取向。作为晶区取向结构单元的晶胞有三个晶轴，故在一定的取向态下，三个晶轴对纤维轴都具有一定的夹角，分别决定了三个晶轴对纤维轴的取向因数，通常以大分子链所沿的晶轴（即 c 轴）对纤维轴的取向作为晶区取向因数。

(3) 结构的形成和发展

聚酯为部分结晶的聚合物，其结晶度、结晶结构与纺丝工艺密切相关。这些结构的变化可以通过现代分析测试技术，如差热分析法（DTA）、广角 X 射线衍射（WAXS）、电子衍射等加以研究和表征。

从不同纺丝速度下 PET 的差热分析结果可以清楚地看到纺丝速度对 PET 纤维结晶的影响（见图 3.5-4）。

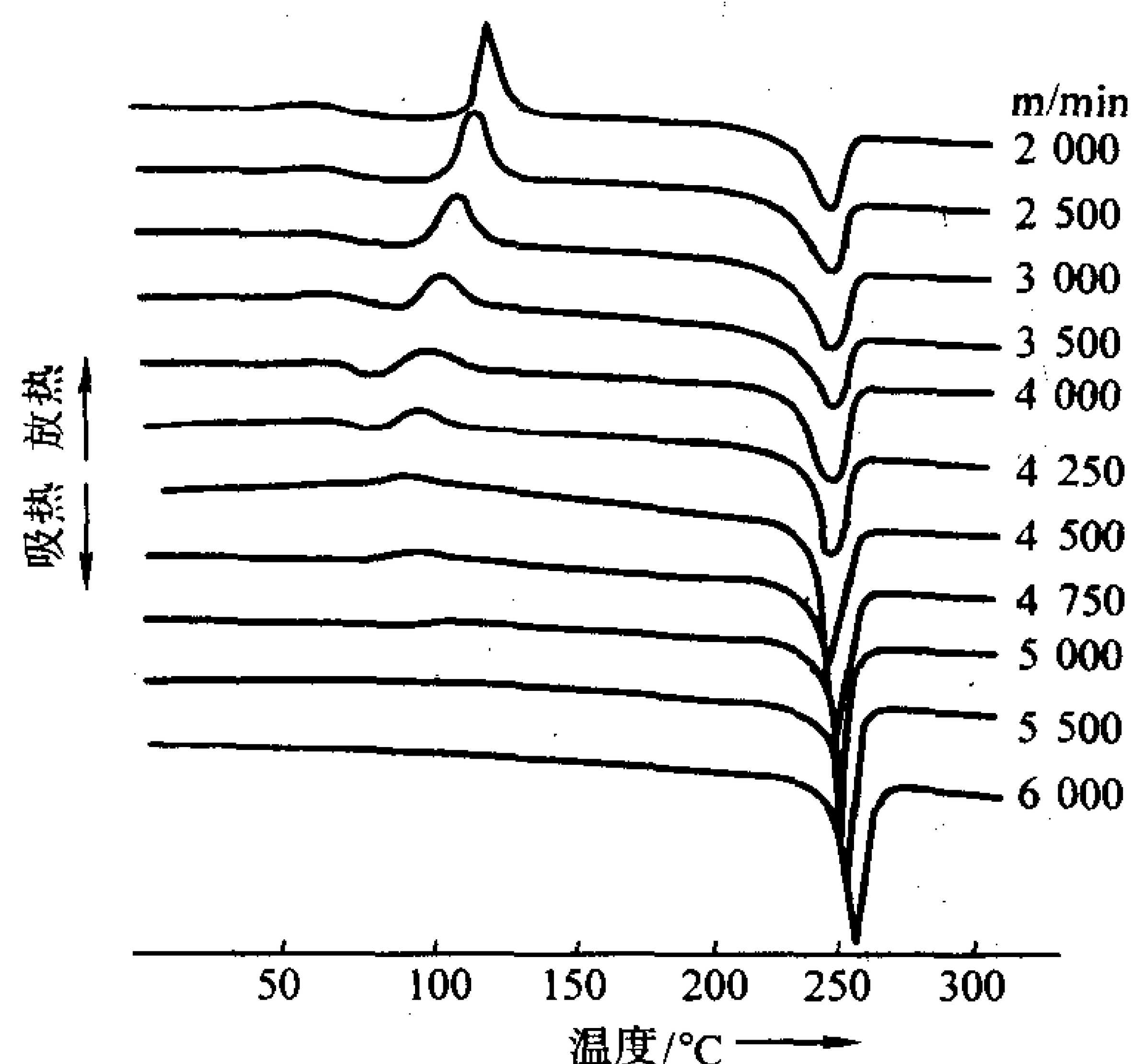


图 3.5-4 不同纺丝速度下聚酯纤维的差热分析结果

当纺丝速度低于 2 000 m/min 时，PET 初生纤维基本为无定形结构。纺丝速度在 2 000 ~ 4 000 m/min 之间，PET 初生纤维的差热图谱显示出较为明显的玻璃化转变和结晶放热峰。当纺丝速度逐步增加到 5 000 m/min 时，玻璃化转变和结晶放热峰之间的差别已不明显，因为结晶放热峰随着纺丝速度的提高逐渐向低温方向移动。当纺丝速度超过 5 000 m/min时，PET 纤维差热图谱上仅有结晶熔融峰存在，且随着纺丝速度的增加，结晶熔融峰变得越来越尖锐。虽然 DTA 法不能给出结晶度的定量描述，但从其图谱的变化可以肯定 PET 初生纤维的物理结构从低纺丝速度下的无定形结构转变为较高纺丝速度下的半结晶结构。

另一方面，由广角 X 射线衍射研究结果可以发现（见表 3.5-2），初生纤维的晶胞参数、结晶度和结晶温度随着纺丝速度均有明显变化。晶轴的长度随卷绕速度的增加而减少，晶轴的减小说明晶体中分子的堆砌更加紧密，且结晶度增高。由于 PET 在晶体中的堆砌具有一定的方向性，所以每个晶轴对卷绕速度的依赖性不同。其中 a 轴随卷绕速度的变化最为明显，因为 a 轴的方向与 PET 苯环上 π 电子的相互作用方向一致。在 a 轴方向上的相互作用比较强烈，对 PET 纤维形成晶体的温度和结晶度均有重要的影响。因此可以根据不同纺丝速度下 a 轴的值来估算 PET 纤维的结晶温度。由表 3.5-2 可以看出，估算的结晶温度随卷绕速度增加而明显增加，其结果与 DTA 的结果非常一致。

总之随着纺丝速度的增加，高速纺丝形成的 PET 微晶尺寸增大，纺丝速度越高，所形成的晶粒越大。高速纺丝纤维的结晶度随纺丝速度的增加而增加。

表 3.5-2 PET 纤维的结晶特征随卷绕速度的变化

卷绕速度 /$m\cdot min^{-1}$	晶胞底面高 /nm			表观晶核 侧面高/nm			结晶浓度 /$kg\cdot m^{-3}$	估算的结晶 温度/℃
	a	b	c	Λ_{010}	Λ_{100}	$\Lambda_{\bar{1}05}$		
4 750	0.450 4	0.590	1.072	2.4	2.9	5.4	1 488	186
5 000	0.449 5	0.588	1.072	2.9	3.4	5.7	1 495	198
5 500	0.448 5	0.588	1.071	4.1	4.1	7.6	1 499	212
6 000	0.448 0	0.588	1.071	5.1	4.9	8.4	1 501	218

图 3.5-5 所示为卷绕速度对 PET 纤维的断裂强度及其断裂伸长率的影响。

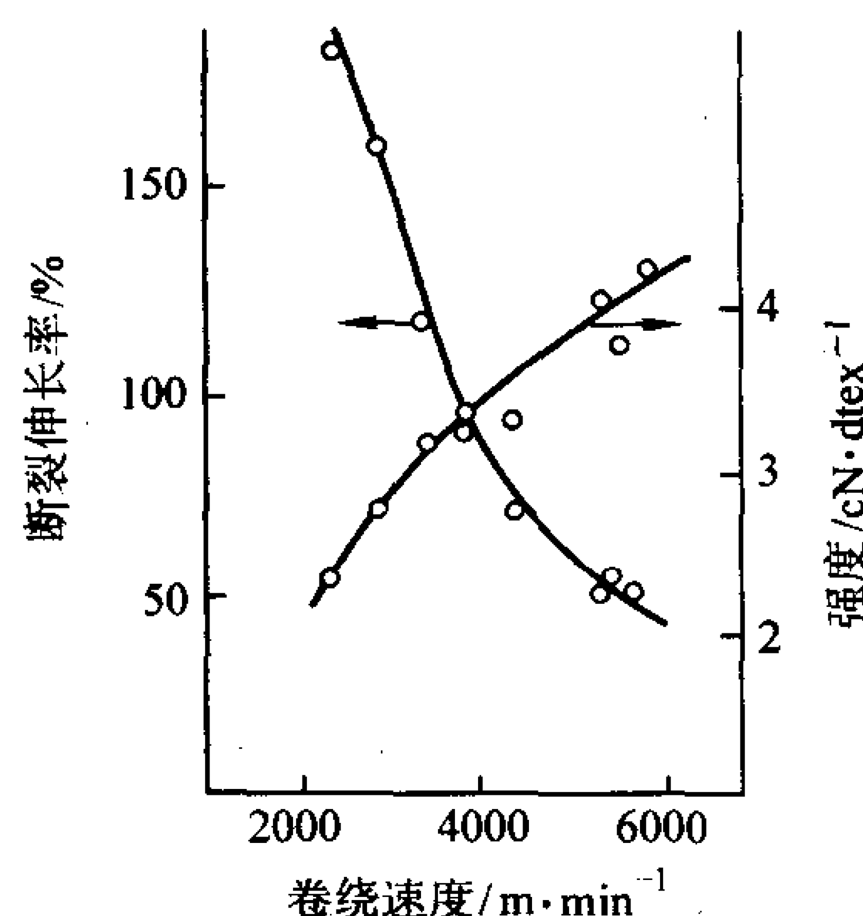


图 3.5-5 各种卷绕速度下 PET 纤维的断裂强度及其断裂伸长率

1.2 性能

1.2.1 化学性质

1）聚酯的水解　由于在聚酯的分子链中存在容易水解的酯基，所以在有水存在或在高温下聚酯很容易水解而使分子量降低。在含水量较少时，聚酯的水解反应可视为一级反应。聚酯纤维在常压下的沸水中长时间煮沸也会逐步水解，水解的速度与张力有关。在无张力下煮沸时，断裂强度比在张力下煮沸时降低得更快。

2）聚酯的热及热氧化降解　聚酯具有线性对称的大分子结构，分子链上官能团排列整齐，故其耐热性能好，但在温度较高时，仍然可以发生热降解，使分子量降低或纤维性能下降。因此在聚酯的生产中应加入一些稳定剂来提高其热稳定性。聚酯在有空气的环境中受热时会产生热氧化降解。热氧化降解属自由基反应过程。聚酯经热氧化降解之后，其分子量显著下降并生成醛、醚键和双键等反应官能团，使聚酯进一步支化和交联。聚酯纤维在室温下对氧及其他一些氧化剂，如过氧化氢、漂白剂等具有较强的稳定性，但其稳定性随着温度的升高而降低。

3）聚酯的化学降解　①聚酯的醇解　聚酯是二酸与二醇的缩聚产物，因此聚酯的醇解可看作酯交换的逆反应，甲醇醇解生成 DMT，乙二醇醇解生成 BHET。该反应机理可用于聚酯废料的回收。②聚酯的氨解　在低分子伯胺（如丙胺）的作用下，聚酯会发生氨解反应，生成低分子酰胺化合物。③聚酯与碱作用　聚酯在碱性溶液中，能迅速水解生成对苯二甲酸钠和乙二醇，所以聚酯纤维在使用时应尽量避免与碱性溶液接触。该过程可以用于聚酯织物的后处理，俗称碱减量法。④聚酯的酶解　脂肪酶等某些特定酶对聚酯具有催化水解的作用。聚酯的酶水解产物通常为羟基和羧基。该方法已用于 PET 纤维的表面改性工艺，对 PET 织物表面润

湿性和吸附性的改善效果可以与碱减量法相比，但不损伤纤维的强度。

4）聚酯的光化学降解　在高能射线（γ射线、紫外线、电子束等）和等离子体的作用下，聚酯及其制品表面发生链断裂、交联和氧化，因此这些射线和等离子体皆可用于聚酯的接枝共聚及表面改性。

1.2.2　物理性质

（1）热性能

1）熔点　是聚酯的主要质量指标之一，是结晶聚酯转变为熔体的相变温度。纯PET的熔点为267℃，工业生产的PET熔点略低，一般在255～265℃之间，这是由于单体尤其是EG纯度不高，以及在酯交换和缩聚过程中因副反应而生成较多的二甘醇，致使PET分子结构中生成了醚键，破坏了分子结构的规整性，降低了分子间作用力的缘故。

聚酯的熔点取决于分子结构和聚集态结构。例如在聚酯研究的初期发现，用脂肪族二羧酸与二元醇缩聚的产物熔点一般都很低。当用芳香族二羧酸替代脂肪族二羧酸时发现产物的熔点极大地提高，同时发现羧基在苯环上的相对位置对其产物的熔点也有很大的影响。例如对位芳香族二羧酸制成的产物熔点比间位二酸和邻位二酸都高。除与所用的芳香族二羧酸的分子结构有关外，熔点还与二元醇的碳链长度有显著的关系（见表3.5-3）。二元醇中的亚甲基个数越多，则熔点越低。与聚酰胺类似，熔点与—CH_2数目的关系也存在奇偶效应。碳原子为奇数的二元醇比为偶数的二元醇产物熔点低得多。

表3.5-3　各种聚酯的温度特性

聚酯	T_g/℃	T_m/℃
聚对苯二甲酸乙二酯	70～80	260
聚对苯二甲酸丙二酯	40～70	248
聚对苯二甲酸丁二酯	40	225

2）熔体黏度　熔体纺丝时，熔体黏度是熔体流变性能的表征，与纺丝成形好坏密切相关。

一般而言，聚酯的熔体黏度与下列因素有关。

① 切变速率　当聚酯的分子量恒定时，熔体在低切变速率下为牛顿流体，较大的切变速率下表现为非牛顿流体特性。

② 分子量　熔体黏度与相对分子质量有关，当相对分子质量低于20 000时，PET树脂的熔体黏度与温度呈明显的线性函数关系，而当相对分子质量超过20 000时，则呈非线性函数关系。熔体黏度与相对分子质量的依赖关系可用下述经验公式表示

$$\ln\eta_m = A + B\overline{M}_w^{0.5} + \frac{C}{T} \qquad (3.5\text{-}1)$$

式中，η_m为特性黏度；M_w为重均分子量；T为热力学温度；A、B、C为常数。其中，PET树脂的重均分子量范围M_w = 20 000～31 000，温度范围为270～300℃，常数A = −12.10，B = 0.017，C = 7 000。

③ 温度　随着温度的升高，熔体黏度依指数函数关系而降低。表3.5-4列出了不同特性黏数（分子量）的聚酯在不同温度下的熔体黏度。由表3.5-4可知，随着聚酯分子量的提高，在相同温度下的熔体黏度增大，而在不同温度下，熔体温度每增加10℃，约相当于聚酯特性黏数减小0.05，这一点对生产控制颇有实际意义。在纺丝成形时，为使熔体黏度控制在一定范围内，当分子量发生波动时，可采用调整温度的办法，使熔体黏度保持恒定。

④ 压力　由于熔体黏度依赖于分子间的作用力，而作用力又与分子间的距离有关。所以当熔体受较大的压力而使分子间的距离减小时，其黏度有所增大。

表3.5-4　不同分子量的聚酯在不同温度下的熔体黏度（P）

温度/℃ \ 特性黏度[J]	0.5	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9
280	1 120	2 800	4 200	6 080	8 160	11 880	16 070	21 480
290	790	1 960	2 950	4 270	6 060	8 350	11 330	14 790
300	144	1 420	2 140	3 100	4 400	6 060	8 210	10 970

3）玻璃化转变温度　是指非晶态聚合物从玻璃态转变为高弹态（橡胶态）或从高弹态转变为玻璃态时的温度。一般聚合物在玻璃化转变时，其体膨胀系数、压缩率、比定压热容等物理性质均会发生相应变化，由此可以测出玻璃化转变温度（T_g）。例如，PET干切片的玻璃化转变温度T_g = 76℃。而受潮的切片其玻璃化转变温度T_g由于水的增塑作用下降到65～66℃。

4）聚酯结晶的热效应　冷结晶过程：聚酯在固相状态下也能缓慢地结晶，该过程称为冷结晶。PET有两个冷结晶峰，分别在125～135℃和140～160℃，分别对应水诱导冷结晶和无水状态下的冷结晶。

熔体结晶：当聚酯处于熔体状态时，会产生自发的结晶。一般情况下PET在180～200℃范围内开始结晶，如果含有成核剂或存在非均相成核作用时，结晶温度移向高温，有时可高达220℃左右。一般说来，易结晶的聚酯，其结晶温度较高。研究发现，可纺性与熔体结晶性能有关，结晶温度的范围宽，结晶温度低，聚合物的可纺性较好。

（2）力学性能

1）静态力学性能　纤维的静态力学主要是指在拉伸应力作用下的形变特性。一般规律是，随着聚酯结晶度的升高、模量增大，断裂时的强度增加、伸长率下降。所以一些提高纤维结晶和取向度的后处理方法，例如拉伸和热处理对聚酯纤维的力学性能提高十分有帮助。

2）动态力学行为　应用扭摆法、黏弹谱仪等可以测得聚酯的动态力学谱——黏弹谱，给出贮存模量、损耗模量和力学损耗角正切随温度变化或作用力频率的变化关系。其中非结晶聚酯的链段运动引起的损耗，对应于玻璃化转变过程；结晶聚酯中非结晶部分的链段运动引起的损耗，峰则是玻璃态和晶区内链节运动导致的损耗；在夕峰的左侧可以观察到一小峰，被认为是羰基与苯环的共面性受到破坏的结果。

（3）吸湿性和透气性

吸湿性和透气性是纤维的重要指标，对于用途不同的纤维，吸湿性和透气性的要求常常不同。服用纤维由于穿着舒适性的关系，一般要求其吸湿性不低于6%。过低吸湿性的纤维无法排除人体的汗液。聚酯纤维的吸湿性仅有0.4%，是合成纤维中较小的一种，其原因是分子结构对称、分子间排列紧密、结晶度高。但通过适当的后处理，如碱减量、脂肪酶水解等方法可以改善其吸湿性。

（4）光学性能

如大多数聚合物一样，无定形聚酯为透明材料，而半结晶的聚酯为不透明材料。不透明的原因是介质不均匀，对光散射所致。聚酯结晶为尺寸在0.1～10 μm之间的球晶，对波长为0.4～0.85 μm的可见光散射，故不透明。纤维级PET往往加入TiO_2以消除其极光效应。PET的折射率较高，n = 1.64，经拉伸取向后产生各向异性，双折射（Δn）往往用于测定和表征纤维的取向度。

（5）电性能

聚酯的绝缘性能较好，如 PET 体积电阻率 $\rho_v > 10^{13}\Omega\cdot m$，相对介电常数 2.9～3.4，介电损耗角正切小于 0.005（工频），有较高的电场强度，是一种优良的绝缘材料。聚酯的表面电阻率 $\rho_s > 10^{13}\Omega\cdot m$，故聚酯纤维织物的静电作用非常明显。因此对聚酯织物进行表面处理是必需的。表面处理一方面可以改善吸湿性和染色性，另一方面可以消除织物表面的静电效应。

（6）纤维级聚酯切片的物理性能指标汇总

项目	条件	指标
PET 的相对分子质量		15 000～22 000
玻璃化温度/℃	无定形	67
	晶　态	81
	取向态结晶	125
熔点/℃		264
熔体密度/$g\cdot cm^{-3}$	270℃	1.22
	295℃	1.17
熔融热/$J\cdot g^{-1}$		112.86～133.76
热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$		0.140 7
折射率	2℃	2.480
	25℃	1.574
体膨胀系数	（－30～60℃）	1.6×10^{-4}
	（90～190℃）	3.7×10^{-4}
吸水性(25℃浸水1周后吸水)		0.5（质量分数）
介电常数（20℃）（1 MHz）		3.17×10^{-8}～2.98
介质损耗因素（1 MHz）		5×10^{-5}～4×10^{-2}
体积电阻/（Ω/cm）	25℃，RH65%	1.2×10^{19}
	180℃	3×10^{12}
可燃性		能燃，但不易点着
特性黏数		0.6～0.64
熔点或软化点/℃		260±1.5
铁含量/10^{-6}		<10
羧基含量/（mol/10^6 g 聚酯）		<30
二甘醇含量/%		<0.8
凝聚粒子/（个/mm^3）		<5
含水率/%		<0.3

在切片的质量指标中，铁质和灰分都可表征杂质含量。聚酯熔体中的杂质和凝聚粒子较多时，会使纺丝压力增高，喷丝板使用周期缩短，即换头率增加，且当杂质和凝聚粒子大小在 5 μm 左右时，仍可通过喷丝板而存在于纤维中。单纤维直径一般为 10～20 μm，当粒子直径大于单纤维半径时，则在纺丝卷绕或拉伸过程中就会产生毛丝，缠辊而不能正常生产。

2 改性

聚酯纤维具有优良的性能，从服用性能方面看，它具有挺括、洗可干、抗皱褶等特性，是合成纤维中较有生命力的品种之一。然而，聚酯纤维也有许多不尽如人意的地方，如染色性吸湿性差、易起球、静电大、易沾污等。染色性差，可使用染料的种类少，吸湿性低，易在纤维上积聚静电荷，使织物易起球和沾污，用作轮胎帘子线时与橡胶的黏合性差。正是这些缺点限制了聚酯纤维的使用和发展。

从 20 世纪 60 年代起，国内外就开始着手聚酯纤维的改性和新产品的开发，迄今已取得丰硕成果。从方法上看，一般采用化学方法和物理方法对聚酯纤维进行改性。化学方法改性包括共聚、共混和改性剂浸涂于纤维表面等方法。物理方法改性主要是改进纺丝加工技术，变更纤维加工条件，改变纤维形态以及通过后纺与其他纤维混纺、交织等。表面处理工艺简单，但耐久性差，共聚和共混法工艺过程复杂，且往往会影响产品的固有性能，如软化点降低、强度下降等。纺制异形纤维可改进外观，使之接近天然纤维。采用复合纺丝技术及混纺交织等方法，可解决特殊要求的改性。必须指出，聚酯纤维改性的目的主要是能改进某些性能，而又不显著降低它固有的优良性能。在改性的时机上可以在纺丝前、纺丝中和纺丝后进行。

本节将从结构改性、共混填充改性和表面改性等几个方面来讨论。

2.1 结构改性

结构改性是通过化学方法改变聚酯分子链上的某些结构或组成，达到改变聚酯纤维性能的目的。

2.1.1 改变聚酯的刚性结构单元

众所周知，聚酯纤维的透气性、吸湿性差的原因主要是由于它具有对称和刚性的主链结构，因此在改性时，首先从主链入手是情理之中的。

（1）间苯二甲酸代替对苯二甲酸

在 PET 的直接酯化聚合过程中，用对称性较差的间苯二甲酸（IPA）取代部分对苯二甲酸（PTA），得到含有少量间苯二甲酸单元的共聚酯。由于在聚酯的主链结构中引入了少量对称性较差的间苯二甲酸，共聚酯的加工性质和纤维的性质都产生了显著的变化。表 3.5-5 给出了共聚酯的 T_g、T_c（冷结晶温度）、T_m 与 IPA 在共聚物中摩尔分数的关系。

表 3.5-5 共聚酯的 T_g、T_c（冷结晶温度）、T_m 与 IPA 含量的关系

IPA/（IPA+TPA）（摩尔分数）/%	$[\eta]$/$dL\cdot g^{-1}$	T_g/℃	T_c/℃	T_m/℃
0	0.62	81	157	253
1	0.61	81	159	248
3	0.60	80	160	245
5	0.60	80	162	240
7	0.63	79.5	165	235
9	0.60	79	—	232
12	0.62	78	—	228

注：T_g、T_c、T_m 采用 DSC 法测定。特性黏度 $[\eta]$ 为苯酚/四氯乙烷=1∶1，25℃时的测定值。

在聚酯的酯交换聚合中，如果采用间苯二甲酸二甲酯（DMI）取代对苯二甲酸二甲酯（DMT）可以达到相同的效果（见表 3.5-6）。

表 3.5-6 共聚酯的 T_g、T_c（冷结晶温度）、T_m 与 DMI 含量的关系

DMI/（摩尔分数）/%	$[\eta]$/$dL\cdot g^{-1}$	T_g/℃	T_m/℃
0	0.680	62.0	252.0
1	0.682	61.5	248.5
5	0.677	58.8	237.3
8	0.750	57.0	232.0
10	0.656	55.4	226.5
15	0.712	54.7	217.5

注：T_g 以体积膨胀计；T_m 用热块法测定。特性黏度 $[\eta]$ 为苯酚/四氯乙烷=1∶1，25℃时的测定值。

由表 3.5-5 和表 3.5-6 可以看出，随着间位苯环含量的增加，共聚酯的 T_g 和 T_m 下降，而冷结晶温度 T_c 则上升。当 IPA 的含量大于 9（摩尔分数）%时，共聚酯已无冷结晶峰存在。

美国于 1959 年实现了 PET/IPA 共聚酯的工业化生产，该共聚酯的商品名为 Vycron，主要用于制备易染纤维。由于 PET/IPA 结晶速率慢，我国则更多用其制备高收缩纤维。应该指出的是这种共聚酯广泛用于瓶用聚酯，IPA 的添加量为

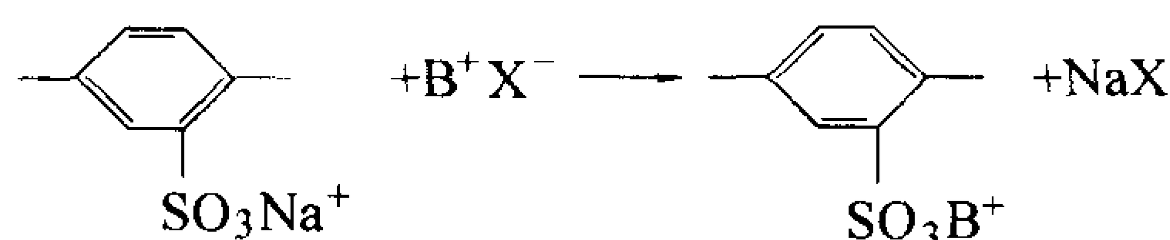
2%～4%。

(2) 同时用间位和邻位苯二甲酸代替对苯二甲酸

也有研究采用对位、间位、邻位的苯二甲酸混合物与乙二醇进行共缩聚，得到可以成纤的共聚酯。这种改性方法的效果与用 DMI 替代 DMT 的效果类似，即随着间位和邻位苯环含量的增加，共聚酯的 T_g 和 T_m 下降，而冷结晶温度 T_c 则上升。前苏联学者是将 DMT 残渣混合物进行分离回收提纯，并通过催化氧化的方法将其中的对醛基苯甲酸甲酯氧化，最终得到含 DMT 68%、DMI 23%、DMO 9%（邻苯二甲酸二甲酯）的苯二甲酸混合物。该技术已于 1980 年左右工业化。

(3) 与含磺酸基的苯二甲酸共聚

含磺酸基的苯二甲酸是指苯环上的一个氢被磺酸基取代，形成邻位、间位或对位的含磺酸基的苯二甲酸。磺酸基可以是：$-SO_3Na$、$-SO_2Na$、$-SO_2-O-C_6H_5$ 等。常用于聚酯改性的有对苯二甲酸二甲酯磺酸钠（STPM）和间苯二甲酸二甲酯磺酸钠（SIPM）。由于添加的第三单体含有可离子化的磺酸钠基团，可以极大地改善聚酯的阳离子可染性。经含磺酸基的苯二甲酸改性后的聚酯纤维（CDP）在染色时，阳离子染料与磺酸基阴离子形成离子键而上染：



其中 B^+ 为染料母体，X^- 为阴离子。CDP 聚酯纤维可以改善阳离子可染性，并且有利于染料在纤维中的扩散。CDP 纤维可用阳离子染料染色，色彩鲜艳，色谱广，与常规涤纶或其他纤维混纺或交织的产品可以通过不同的染料染色获得异色的效果。但是 CDP 聚酯纤维对染色性的改善还不足够，因为染色只能在高温高压下进行。因此，在 CDP 的基础上，再增加一定分子量的聚乙二醇作为第四组分，所得 ECDP 纤维可用阳离子染料在常压沸染条件下染色。由于大分子链中引入了聚乙二醇柔性链段，使 ECDP 纤维的超分子结构更为疏松，无定形区增大，阳离子染料更易进入纤维内部而与更多的磺酸基染座结合，染色方便，上染率更高。ECDP 与常规涤纶和 CDP 相比，手感更为柔软，纤维的力学性能更趋于中强中伸型或低强高伸型，服用性能更为优良。

CDP 的合成可以采用酯交换法，将 DMT 与 SIPM 同时和乙二醇（EG）一起进行酯交换。但如果采用直接酯化法，首先需要将 SIPM 和 EG 进行酯化反应，生成含苯二甲酸羟乙酯的单体（SIPE），然后再将其与 BHET 一起缩聚。

经含磺酸钠苯二甲酸改性后的聚酯（CDP、ECDP）其物理性质也会产生一定的变化。例如 CDP 的玻璃化温度和熔点随 SIPM 在共聚酯中含量的增加而降低，而冷结晶温度则升高（见表 3.5-7）。显然第三组分的加入破坏了 PET 的规整性，而对位结构的 STPM 对 PET 结构规整性的影响较间位结构的 SIPM 要小。

表 3.5-7　CDP 的各种转变温度与 SIPM 含量的关系

添加组分	添加量(摩尔分数)/%	T_g/℃	T_c/℃	T_m/℃
PET	0	77	137	256
SIPM	1	75	157	250
	2	72	167	243
	3	71	167	243
	4	71	187	242
STPM	2	73	155	247

ECDP 中的第四组分对其玻璃化温度、熔点也有类似影响，即随着第四组分含量的增加玻璃化温度和熔点进一步降低，但对冷结晶温度的影响却相反（见表 3.5-8），这显然是由于引入柔性第四组分所致。

表 3.5-8　ECDP 的各种转变温度

添加组分	添加量(摩尔分数)/%	T_g/℃	T_c/℃	T_m/℃
PET	0	78	141	255
DMS（酯型 ECDP）	2.53	73	143	247
	5.05	71	137	242
	6.73	68	134	240
	8.41	67	131	237
PEG（醚型 ECDP）	0.29	64	141	251
	0.58	58	136	251
	0.78	56	134	250
	0.97	57	129	250

注：PEG 的相对分子质量为 2 000。

在 CDP 中由于第三组分的存在，使 PET 的结构规整度降低，加之磺酸基团的极性和位阻作用，使分子链的活动能力降低，结晶速度减小。但柔性第四组分的加入，可以改善由第三组分产生的结晶速度减小。

早在 1962 年美国杜邦公司已将 CDP 工业化，商品名为 Dacran、T-64、T-65。而我国于 20 世纪 80 年代后期才开始 CDP 的工业化开发，目前 CDP 已成为我国第一大聚酯改性品种。生产 CDP 和 ECDP 可以在半连续直接酯化装置上进行，也可在连续生产装置上进行。采用连续酯交换法聚酯生产装置，也可得到质量良好的 ECDP。CDP 和 ECDP 均可以纺制 POY、FDY。由于 CDP 结晶速度慢，可用于制备高收缩性的纤维。另外，由于 CDP 熔体黏度高，可采用较低分子量的共聚酯纺丝，制备具有抗起球性的纤维。

(4) 聚萘二甲酸乙二酯（PEN）

聚萘二甲酸乙二酯是一种比较新的成纤聚酯，它是由 2，6－萘二甲酸二甲酯（DMN）与乙二醇缩聚而成的。在结构上 PEN 与 PET 极为相似，但由于其萘环结构较 PET 的苯环结构刚性更强，从而赋予其无可比拟的优良性能，在包装和电子工业方面很有潜力，且性能更为优越。

PEN 的生产工艺路线与 PET 类似，可分为直接酯化法和酯交换法。现在均采用酯交换法生产 PEN。酯交换法是将 DMN 和 EG 以一定的比例在一定的温度和催化剂作用下生成 2，6-萘二甲酸乙二酯（BHEN），然后再进行缩聚得到 PEN 聚合物。

与 PET 相比，PEN 的大分子结构更为稳定，因此以它为原料制成的纤维比涤纶强度更高、模量更大、尺寸稳定性更好。与尼龙相比，这种优势更为明显。表 3.6-9 比较了 PEN、PET 和尼龙的一些物理性质。

表 3.5-9　PEN、PET、尼龙-66 纤维的性能比较

性能	PEN 纤维	PET 纤维	尼龙-66 纤维
强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	8.8	7.9	7.9
模量/$cN\cdot dtex^{-1}$	308.0	96.8	44.0
沸水收缩率/%	1	5	8

由于 PEN 分子比 PET 需要吸收更多的能量才能活化，因此其耐化学腐蚀性、抗紫外线辐射、热稳定性和水解稳定性均优于 PET。PEN 的玻璃化温度高达 110℃左右，其纤维可以耐受 200℃左右的温度。目前纤维级的 PEN 树脂已由美国 Shell 公司研制成功并投放市场，其商品名称为 Vituf。美国 Amoco 公司的 PEN 纤维也已投放市场。

PEN 突出的强度和刚性以及热稳定性、尺寸稳定性等优良性能使得其能够在工业丝、高温场合的地毯、高温气体过滤器、丝网印刷和电气绝缘材料等方面得到应用。PEN 工业

丝特别适于用作轮胎帘子线，民用汽车尚无必要使用 PEN 帘子线。目前 PEN 帘子线在性能上不及钢丝，价格上又高于 PET，因而限制了 PEN 作为帘子线的发展；但 PEN 纤维用于三角带、输送带的前景较为看好，可节约帘子布的用量。

PEN 通过熔体纺丝方法加工成纤维，加工温度约为 300～315℃，这样不仅导致了相对分子质量的降低，也给加工带来困难，因此必须对 PEN 进行改性。常用的改性组分为 C4～C36 的二元酸和 C3～C10 的二元醇，一些主要的改性组分为：二元酸有间苯二甲酸、对苯二甲酸、1，4-环己烷二甲酸；二元醇有 1，4-丁二醇，1，6-己二醇、二甘醇等。改性 PEN 的特性黏度应在 0.4～1.0 dL/g，最佳 0.5～0.85 dL/g，T_g 应不低于 100℃。PEN 的改性不仅极大地改善了加工性能，而且可以降低生产成本。

2.1.2 改变聚酯的柔性组分

由于 PET 的分子链比较刚硬，链的规整度较高，因此 PET 纤维的抗静电性能和吸湿性能较差，结晶速度较慢。为了克服 PET 纤维的这些弱点，通常通过共聚的方法在 PET 分子链中引入一些柔性链组分来提高其结晶速度，引入亲水基团来提高吸湿性能，降低比电阻。

（1）PET 与 PEG 共聚

由于 PEG 分子链上有大量的醚键，醚键上的氧原子有孤对电子，使得 PEG 的电导率较高，在聚酯纤维中加入适量的 PEG 有利于改进纤维的吸湿性能、抗静电能、化学稳定性。为了达到这个目的，一般是先将 PET 与 PEG 共聚，制得 PET-PEG 嵌段共聚物，并以此共聚物作为改性剂加入到 PET 中混合纺丝。

PET-PEG 嵌段共聚物是以对苯二甲酸二甲酯（DMT）、EG、PEG 为原料进行共聚而制得的。首先按 1∶1.8 的摩尔配比将 DMT 和 EG 加入到聚合反应釜中，在酯交换催化剂 $Mn(OAc)_2$ 的存在下，在 230～240℃进行酯交换反应，当酯交换率达 98%后，加入 PEG、第二催化剂及其他添加剂，搅拌均匀后进行缩聚反应，反应过程中边搅拌边升温，至 240℃后开始缓抽真空，约 1 h 后达到高真空，反应温度维持在 275℃左右，约 2.5～3 h 后即可得到 PET-PEG 嵌段共聚酯。

PEG 与 PET 的共聚是在 PET 的聚合基本完成的情况下进行的，所以上述方法制备的聚酯为嵌段结构。在序列结构中，大分子两端是由硬链段封端的。在合成中通过控制 PEG 的加入量，能确定相应的硬链段和软链段值。

PET-PEG 嵌段共聚物的熔点随 PEG 的增加而减小，而特性黏度则逐渐增大（见表 3.5-10）。当 PET 硬链段比例小于 27%，共聚物成为塑性流动状态，若黏度过低，则不能进行切粒生产。当 PET 的硬链段比例在 58.5%以上时，共聚物能保持硬性结晶状态，在此范围内选取 PEG 加入量，所制得的共聚物有一定的硬度，可以在生产时直接切粒，可以达到既能改性又利于生产的目的。

表 3.5-10 不同 PET-PEG 嵌段共聚物的比较

PEG（摩尔分数）/%	[η] /dL·g^{-1}	T_m/℃
75	—	78
45	0.896	219
25	0.720	252
15	0.694	252

注：测试溶剂为苯酚/四氯乙烷＝3∶2。

将 PET-PEG 共聚改性剂与普通的 PET 或 CDP 切片进行共混，可在 PET 中引入亲水性基团，可以使所制制的 PET 纤维体积比电阻（ρ_v）降至 $10^{11}\,\Omega\cdot cm$ 以下，从而提高纤维的导电性能，达到抗静电效果。另外由于吸湿扩散与纤维材料的亲水性有关，引入亲水基团后，产品的吸湿性能也得以提高，同时对染料的吸附和上染性也有所增强，进而提高产品的染色性能。

（2）与脂肪族二元醇共聚

PET 纤维的染色性及回弹性差是其主要的缺点，因此也限制了它的一些应用。相反，在 PBT 纤维中含有较长的亚甲基链段，因此其染色性及回弹性极其优异，但纤维纺制过程中成形困难，织成的织物身骨不挺。为了综合 PET 及 PBT 纤维各自的优点，PET/PBT 共聚、共混及复合纤维等应运而生。

在 PET 聚合时添加丁二醇可以制备无规或嵌段的 PET/PBT 共聚物。表 3.5-11 列出了不同配比的无规和嵌段 PET-PBT 共聚物的冷结晶温度 T_c 和熔点 T_m。从表中可以看出，随着 PBT 含量的增加，共聚物的 T_c 和 T_m 均下降，这是由于较柔性的 PBT 的引入，有利于大分子链的运动，使共聚物更加容易结晶所致。但是在相同的 PBT 含量下嵌段共聚物的熔点较无规共聚物高，说明嵌段共聚物的链规整性要高于无规共聚物。

表 3.5-11 PET-PBT 共聚物的 T_c 和 T_m

种类	PBT 含量/%	T_c/℃	T_m/℃
PET	0	125.8	259.0
无规	10	121.0	241.6
	15	117.6	228.2
	20	117.1	223.0
嵌段	10	116.8	244.1
	15	115.0	238.2
	20	115.8	230.2
	25	111.8	222.0

有趣的是，如果 PBT 在共聚物中的含量超过 50%以后，共聚物的熔点又开始升高。PET/PBT 为 50%是共聚物的最低熔点。

PET-PBT 的结晶速度明显高于纯 PET。当 PBT 含量为 10%时，结晶速度为 0.76 mJ/s，显著高于 PET 的 0.096 mJ/s。这说明软硬段的交替结构更加有利于分子链砌入晶格，导致结晶速度更快。另外，同样组分的 PET/PBT 共聚酯在相同的结晶温度下，嵌段共聚酯的结晶速度大于无规共聚酯，也说明嵌段共聚物的链规整性更好，更有利于结晶。

从改性后的效果看，PET 大分子中引入 PBT 柔性链段后共聚酯整体的趋势是刚性下降，取向度降低，强度也相应下降。由表 3.5-12 可知，随着 PBT 含量的增加，共聚酯纤维强度下降的程度增加。

表 3.5-12 PET-PBT 共聚酯纤维的力学性能

PBT 含量/%	试样线密度/dtex	强度/cN·dtex^{-1}	延伸度/%	模量/cN·dtex^{-1}
15	1 153.0	3.576	30.04	105.74
20	2 150.1	3.396	37.42	76.15
25	3 133.2	3.280	31.92	83.26

对于共聚酯纤维而言，由于在共聚酯分子的长链上，PET 作为硬链段，PBT 作为软链段，交替排列，因此使外力对大分子的作用能作为内能贮存，它的总模量比 PBT 纤维要高很多，在受到弯曲形变时，抗弯模量较高，因此表现在纤维有较好的弯曲回弹性能。

由于在共聚酯中引入了 PBT 柔性链段，使 PET 的刚性下降，柔性增大，玻璃化温度的降低使分子链段的运动变得容易，在瞬时能形成较大的空隙，使染料分子能够渗入纤维内部，因而染色性能得到很大提高。

（3）添加脂肪二酸或酯

改性 PET 纤维常用的脂肪二酸（或酯）为己二酸（酯）

和癸二酸（酯）。添加己二酸（酯）的共聚酯的英文缩写为PET-A，添加癸二酸（酯）的共聚酯的英文缩写为PET-S。

脂肪族二元酸（酯）一般在酯化或酯交换时加入。相对于对苯二甲酸来说，脂肪族二元酸具有较大的链柔顺性，因此它们的加入一般都会使PET的玻璃化温度和熔融温度降低。表3.5-13给出了添加癸二酸二甲酯（DMS）共聚酯的T_g和T_m。随着DMS在共聚酯中含量的增加，共聚酯的玻璃化温度和熔融温度均大幅度降低。

表3.5-13 DMS含量对共聚酯T_g、T_m的影响

DMS（摩尔分数）/%	T_g/℃	T_m/℃	T_c/℃
0	62.5	255.8	165.8
5	71.3	247.5	149.8
10	59.3	236.7	144.2
15	52.0	220.9	128.9

添加脂肪族二酸（酯）以后，共聚酯的链柔性增强，有利于染料分子的扩散，因此，用脂肪族二酸（酯）改性的共聚酯纤维往往具有较好的染色性。例如，含己二酸8%～10%的PET-S纤维具有较好的分散染料常压可染性。

（4）聚对苯二甲酸-1，4-环己烷二甲酯

聚对苯二甲酸-1，4-环己烷二甲酯（PCT）是另一类较常用的聚酯纤维原料。它是对苯二甲酸与1，4-环己烷二甲酯（CHDM）缩聚的产物。其重复单元结构为：

$$-\overset{\underset{\|}{O}}{C}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-C_6H_{10}-CH_2O-$$

从分子链结构上看，PCT分子链结构中体积庞大的环己烷二甲酯取代了PET链中的乙二酯，因此PCT分子链的刚性较大，熔点比PET高，为290～295℃，特性黏度为0.78 dL/g，具有成纤能力。

含1，4-环亚己基二甲醇的聚酯是通过对苯二甲酸与1，4-环己烷二甲醇进行预缩聚反应生成的预聚物，其反应式为：

$$xH_3CO\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3+2xHOCH_2-C_6H_{10}-CH_2OH \rightleftharpoons HOCH_2-C_6H_{10}-CH_2O\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2-C_6H_{10}-CH_2O\right]_xH+2x\,CH_3OH$$

$$x=4\sim10$$

将预聚物降低到熔点温度以下，在减压或氮气保护下进行固相缩聚；也可在熔点以上（300～310℃）进行熔融缩聚，制得聚对苯二甲酸-1，4-环己烷二甲酯（PCT）。

由于环己烷环的存在，使得PCT有顺式和反式两种异构体。虽然顺式和反式异构体均为三斜晶系，但其相应的晶胞参数、晶区密度和结晶熔融温度以及玻璃化温度却有较大的区别（见表3.5-14）。

表3.5-14 不同构象PCT的主要参数

PCT构象	晶胞参数						晶区密度	熔融温度	玻璃化温度/℃
	a/nm	b/nm	c/nm	α/(°)	β/(°)	γ/(°)	/kg·m^{-3}	/℃	
反式	0.637	0.663	1.400	89.35	47.11	114.36	1 265	320	87
顺式	0.602	0.601	1.370	89.94	53.03	112.49	1 303	260	68

随着聚合物中反式异构体含量的增加，其玻璃化温度及其溶解性（115℃，间甲苯氯甲酸）均增加，而纤维的初始强度和模量略微降低。纯顺式的结晶度为42%；含反式95%、顺式5%的混合物的结晶度为49%。用纯顺式异构体制备的PCT纤维的强度比用顺式5%/反式95%的混合PCT的强度略高，延伸度略低。

该聚酯的熔点较PET高，分子链堆砌紧密，链的刚性大，因此聚对苯二甲酸亚己基二甲酯有比PET更优异的热性能和力学性能，同时其耐水解性能也比PET优异。

PCT纤维的商品名为Kodal，通常含67%的反式异构体。这种纤维具有优异的弹性回复性、抗起球性和染色性。采用分散染料即可进行沸染。PCT纤维的强度为2.2～2.8 cN/dtex，伸长率为24%～30%，初始模量为22.09～33.01 cN/dtex。与PET纤维相比，其热稳定性和耐候性较差，但耐碱性较好，常用作地毯和填充料。

（5）聚酯酰胺

聚酯纤维具有较高的初始模量、刚性、强度和耐热性，但其纤维的染色性差，易产生静电和起毛起球。聚酰胺（PEA）纤维的耐磨性好、强度高、回弹性好，与橡胶的亲和力较好，但是聚酰胺纤维的模量低、耐蠕变性差，在作帘子布时易产生“平点”效应。因此，人们想综合聚酯和聚酰胺这两种成纤聚合物的优点，摒弃这两种聚合物的缺点，开发适用于轮胎帘子布纤维的聚酯酰胺共聚物。从分子结构上看，聚酯酰胺，尤其是带芳环的聚酯酰胺，具有聚酯和聚酰胺这两种聚合物的优点，克服了它们的不足。其分子链中既含有酯基，又含有酰胺键，既含有苯环，又含有脂肪链。从理论上讲，采用这样分子结构的聚合物纺制的纤维应该具有强度高、模量高、耐磨性好、尺寸稳定性好、染色性好、与橡胶亲和性好等综合的优良性质。

为了实现这一目标，30多年以来，人们采用不同的单体、不同的合成路线来合成可以成纤的聚酯酰胺。虽然目前聚酯酰胺的种类繁多，但还没有报道能够工业化的聚酯酰胺。

聚酯酰胺的性质与酰胺在共聚物中的含量有直接关系。当在PET聚合时添加少量的己内酰胺（溶在EG中），对聚酯的改性效果较佳。表3.5-15列出了不同己内酰胺含量的聚酯酰胺纤维的物理性质。实验数据表明，当酰胺含量少于5%（摩尔分数）时，聚酯酰胺的T_g升高，T_m基本维持不变，但是纤维的强度和模量均增大。这是因为当酰胺含量较少时，聚酯的结构规整性可以基本不变，而少量的酰胺键有利于增强分子键的作用力，使纤维的强度增加。

表3.5-15 不同己内酰胺含量的聚酯酰胺纤维的物理性质

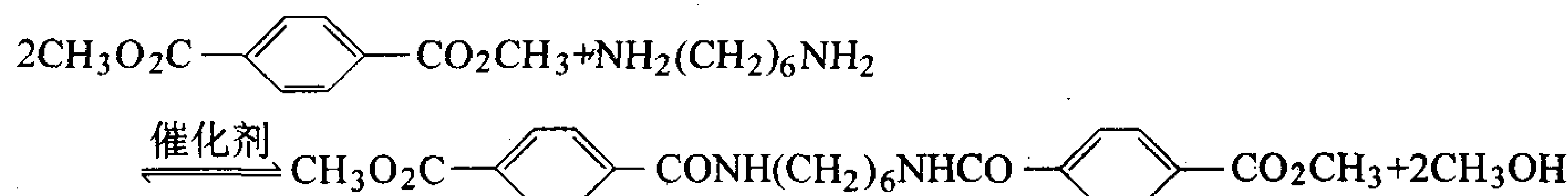
添加量（摩尔分数）/%	T_g/℃	T_m/℃	强度/MPa	模量/MPa	伸长/%
0	87	240	7.95	175.0	25
2	85	241	11.4	231.0	34
3	90	240	10.3	265.0	29
5	93	240	9.7	210.0	34

在聚酯聚合时加入尼龙-66盐或尼龙低聚物也可得到聚酯酰胺。加入尼龙66-盐时得到的是无规聚酯酰胺，加入尼龙-66低聚物时可得到聚酯与聚酰胺的嵌段共聚物。聚酯酰胺的转变温度与加入的尼龙组分的关系很大。一般而言聚酯酰胺的T_g、T_m随尼龙66盐含量的增加而有所降低，见表3.5-16。

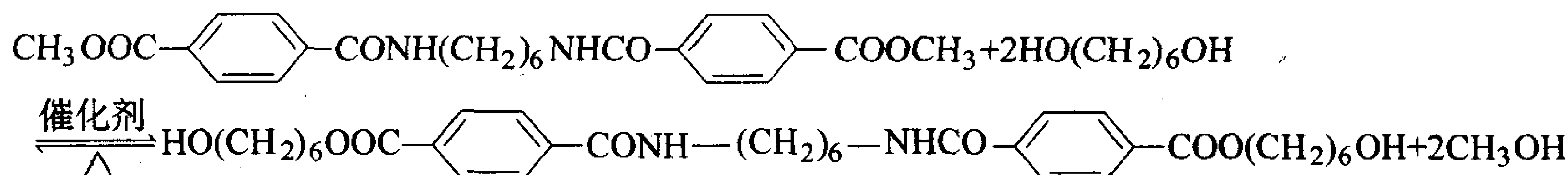
相对而言，加入尼龙-66低聚物对聚酯酰胺的转变温度影响较小，这是由于嵌段共聚物对PET的规整性影响较小。

除无规共聚和嵌段共聚的聚酯酰胺以外，还可以合成结构规则的交替共聚聚酯酰胺。

据文献报道，将对苯二甲酸二甲酯在催化剂作用下与己二胺进行酰胺化反应：



得到含有酰胺键的中间体 N，N'-双（对羰甲氧基苯甲酰基）亚己基二酰胺（DEA）。再将 DEA 与 1，6-己二醇按一定比例混合，在加热、搅拌和氮气保护下进行酯交换：



然后再进行真空缩聚，得到具有交替结构的聚酯酰胺：

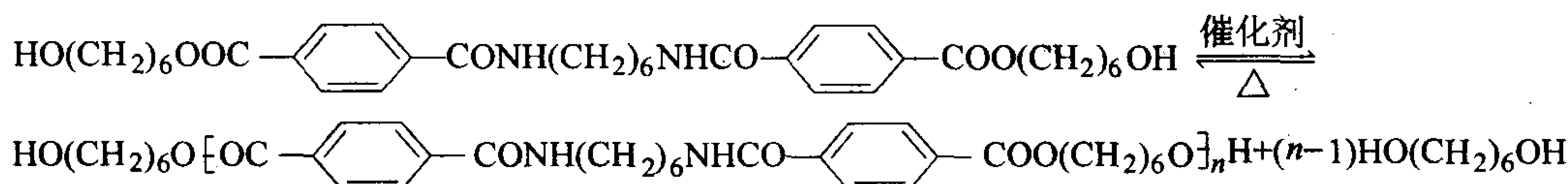


表 3.5-16 尼龙-66 的含量对聚酯酰胺性质的影响

项目	尼龙-66				尼龙-66 低聚物		
添加量（相对于 BHET,摩尔分数)/%	0	3	6	9	3	6	9
T_g/℃	96.1	88.7	87	84.7	91.9	87.2	88.1
T_c/℃	139	141	141	142	139	140	140
T_m/℃	256	246	238	228	249	243	241

该聚酯酰胺的结构规整，用它纺制出的纤维具有真丝般的外观和光泽。

2.2 共混填充改性

通过共混来改变纤维的性能，是改性中应用最广泛的一种。通过切片的共混纺丝，染色性、抗静电性、导电性、阻燃性等各项性能都能得到很大改善。例如将 PET 与 PBT 按照一定的比例进行共混纺丝，可以极大地改进 PET 纤维的弹性和染色性。在涤纶中添加增白剂，提高纤维的白度和染色性，减少废水排放。在聚酯中添加其他的功能组分，可以提高纤维的功能性。这类改性的范围最为广泛，应用也最普遍。这一节将介绍聚酯纤维的共混与填充改性方法。

（1）聚酯与聚酰胺的共混纺丝

聚酯与聚酰胺共混纺丝一直被作为改进聚酯纤维的重要手段而加以研究，早在 1969 年，就有文献报道将 PET 与 PA6 共混物进行纺丝，然后用甲酸将聚酰胺组分溶解，得到聚酯原纤，这也是目前制备聚酯超细纤维的方法之一。

聚酯和聚酰胺是热力学不相容体系，共混物显示出两个分离的熔融温度。改变 PET 与 PA6 的比例，可以得到从分散的海岛结构到双连续的结构。从改性的角度看，具有双连续结构的共混物更能体现两相聚合物的优点。然而从纺丝的角度而言，非均相共混物的流变性能更加复杂，因此共混后可纺性下降，给纺丝带来困难。李振华等研究了 PA6/PET 共混物的流变性和纺丝过程。他们的研究结果表明，共混物的流变性介于纯 PET 或纯 PA6 之间，显示出非牛顿流体的特性。在较低的切变速率下（$<10^2 s^{-1}$），共混物的非牛顿流体行为明显，呈现假塑性流体的特征。这种非牛顿流体的行为在中等切变速率下（$10^2 \sim 10^3 s^{-1}$），随切变速率的增加而减弱。而在较高的切变速率下（$>10^3 s^{-1}$），共混物熔体的非牛顿流体性质又增大。表 3.6-17 列出了不同组成 PET/PA6 共混物熔体的非牛顿指数。

表 3.5-17 PET/PA6 共混物熔体的非牛顿指数 n 值

PET/PA6	100/0	70/30	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
n 值	0.660	0.370	0.367	0.378	0.376	0.397	0.459	0.470

注：测定时的切变速率范围为 $10^{0.78} \sim 10^{3.8} s^{-1}$。

除 PET/PA6 为 10/90 的共混物以外，其他组成的共混物的非牛顿流体指数均明显小于纯 PET 或 PA6，说明共混物的非牛顿流体特征强于单组分聚合物。另外，在高切变速率下共混物的表观黏度明显低于单组分聚合物，说明共混物的弹性比均聚物大，可纺性下降。

从制成的 PET/PA6 共混纤维的力学性能来看，共混纤维的断裂强度都低于单组分 PA6，而弹性模量则高于单组分 PA6。这是由于 PET 分子链的刚性较大，而分子链间的相互作用力较弱的缘故。

由于 PET 可以改进聚酰胺纤维的弹性模量，减缓聚酰胺纤维轮胎帘子线的“平点”现象。

李光等研究了 5-磺酸钠间苯二甲酸乙二酯改性的聚酯与聚酰胺共混物（PA6/CDP）体系的流变性和纺丝行为。DSC 及动态力学分析的结果表明，PA6/CDP 共混纤维中分别对应于纯组分的两个熔点，以及一个随 CDP 含量增加而增大的玻璃化转变温度，由此可以推断出共混物有对应于纯组分的晶区和基本相容的非晶区。PA6/CDP 共混体系的流变性和纤维力学性能的变化趋势与 PET/PA6 体系类似。

（2）PET/PBT 共混纺丝

PBT 是 PET 的同系物，其区别在于 PBT 结构单元中较 PET 多两个—CH_2，所以其分子链表现出良好的柔顺性，其纤维的染色性、手感及弹性回复率均十分优异，在运动衣、游泳衣、交织弹性织物方面有广泛的应用前景。但 PBT 纤维的尺寸稳定性不如 PET，且价格较高。如果将 PET 与 PBT 共混物进行纺丝，可以制成性能优良、价格合理的新型纤维。

PET 和 PBT 尽管为同系物，但它们并不是热力学相容的体系。PET/PBT 共混物不能产生共晶，而是晶相分离结构，因此共混物有两个结晶熔融温度。郭静等对不同比例的 PET 与 PBT 共混物的可纺性及纤维性能进行了研究。他们采用密度法测定了不同比例 PET/ PBT 共混纤维的结晶度。共混纤维的结晶度先随 PBT 含量增加而增大，在 PBT 含量为 40% 时纤维的结晶度达到最大值，然后随 PBT 含量的增加而减

少。取决于共混时加热的温度和时间。结晶速度的研究表明PBT含量较低时可促进共混物的结晶，但随着PBT含量的增加，共混物的结晶速度反而下降。

但是PET/PBT共混物只有一个玻璃化温度T_g，说明它们在无定形区是相容的。这种相容性有利于共混纤维性能的改进。另外，PET/PBT在共混纺丝过程中有链交换反应发生。链交换反应的结果会生成无规共聚物或嵌段共聚物，取决于共混时加热的温度和时间。链交换反应与共混物组成比例也有关，当PBT含量增加时，链交换的概率增大，生成的嵌段和无规共聚物也增多，破坏了共混体系的链段规整性，因此导致结晶速度和结晶度的下降。通过对PET/PBT共混体系的流变性能研究表明，由于两组分间相互作用力低于单组分的相互作用力，因此共混物的表观黏度低于PET和PBT的表观黏度。共混物的黏度对剪切速率的依赖性大于纯PET和PBT。共混物表观黏度随PBT含量而变化，低温时，表观黏度随PBT含量的增加而减小；高温时，表观黏度先随PBT含量增加略有增大，达到最大值后随PBT含量增加而减小；当PET/PBT为50/50时，熔体黏度最小，弹性效应最大，出现不稳定流动，给纺丝造成一定的困难。

合理的共混物配比可以获得较好的加工性，同时使纤维的强度、模量和染色性均得到改善。随PBT含量的增加，共混纤维的上染率增大，当PBT含量达到一定值（40%～60%）时，上染率达到最大值，之后上染率随PBT含量增加有减小趋势。PET分子结构紧密，对染料的吸附能力弱，所以上染率较低；PBT分子链节长，柔顺性好，链活动性强，较低的过热程度即可导致分子激烈运动，分子内能产生较多的瞬间空隙，染料扩散容易，上染率高。对于PET与PBT共混纤维，在PBT含量较低时，随PBT含量增加，分子链段运动能力逐渐增强，染料扩散阻力减小，上染率增大。当PBT含量大于60%时，作为连续相的PBT因分子中夹有刚性的PET，分子运动受到阻碍，上染率有所降低。

（3）PET/ECDP/PEG三元共混纤维

聚乙二醇（PEG）不仅可以提供柔性链段，降低聚酯的玻璃化温度，而且醚键具有较好的吸水性。因此采用PEG与PET的共混物纺丝可以提高PET纤维的染色性、吸湿性和抗静电性能。有些研究者最近完成了PET/ECDP/PEG三元共混纤维的研究。他们将真空干燥的PET、ECDP和PEG按一定的比例在高速混合机中混合，然后用双螺杆挤出机挤出造粒，制得改性聚酯切片，再用此切片进行熔体纺丝。

共混物的DSC谱图表明，在PET/ECDP共混体系中，加入少量（4%）的PEG，可使其玻璃化温度（T_g）下降5.67℃，冷结晶温度下降14.06℃，熔点下降1.01℃。尽管共混体系中混入了柔性聚醚，但其熔点下降却很小，因此该共混体系仍然保持普通聚酯较好的耐热性能，这一点优于聚醚共聚改性纤维。由于共混体系T_g的下降，在相同温度下，分子的热运动加快，分子间的空隙增大，染料分子容易渗透到纤维内部，这对提高纤维的染色性是十分有利的。在共混切片中，PET结晶的晶粒尺寸同纯PET相比在010、100、110三个晶面都有所增加。结晶速度常数k先随温度的升高而增大，在175℃时达到最大值，而后随温度的升高逐渐减小。而共混纤维随着拉伸倍数的增加，其相应的纤维强度逐渐增加，断裂伸长率下降，初始模量也逐渐增加。与纯PET纤维相比，共混纤维的吸湿性能大大提高。随着拉伸倍数的增加，共混纤维的回潮率逐渐下降。分散蓝染色上染率与PET/ECDP共混纤维相比，增加10%左右；分散红3B和分散黄SE-4GL染色上染率增加较少。PET/ECDP/PEG共混纤维的体积比电阻同普通PET纤维相比下降了许多，达到$10^{11}\,\Omega\cdot cm$，而三元共混纤维的抗静电性能耐久性比PET/ECDP共混纤维的稍差一些。

2.3 表面改性

与共混、共聚的改性方法不同，纤维的表面改性是在纤维形成以后进行的。通过表面处理的方法针对纤维的某些缺点进行改性。因此表面处理的方法往往是纤维及其织物获得较高品质的主要途径。表面改性方法具有针对性强、效果显著等优点。

聚酯纤维的染色性差、透气性差、吸湿性差，有蜡状手感和极光效应。这些缺点限制了聚酯纤维织物在高档服装面料和装饰用布上的应用。要提高聚酯纤维织物的档次，就需要克服这些缺点。因此对聚酯纤维的改性是必不可少的。我国生产的聚酯纤维织物的质量明显落后于日本、意大利等纺织品强国，很大程度上归结于我们在纤维后处理技术上的落后。

从分子结构上看，聚酯极性不大、结晶度高。聚酯纤维的表面能低，润湿和黏合性均较差，这是聚酯纤维染色性、吸湿性差的根源。但是聚酯纤维的这些缺点可以通过表面改性得到部分乃至根本的改进，成为具有优良服用性能的新合成纤维。

聚酯纤维的表面改性包括化学改性、光化学改性、等离子体处理等。化学改性是聚酯纤维表面改性中最常见的方法，主要用于改进纤维的染色性和服用性能。光化学改性方法和等离子体处理方法主要用于改进纤维的染色性和与其他材料复合的性能。这些表面处理技术可引起纤维表面0.01～100 μm区域内的物理变化和化学变化，并不影响纤维和织物的整体性质。

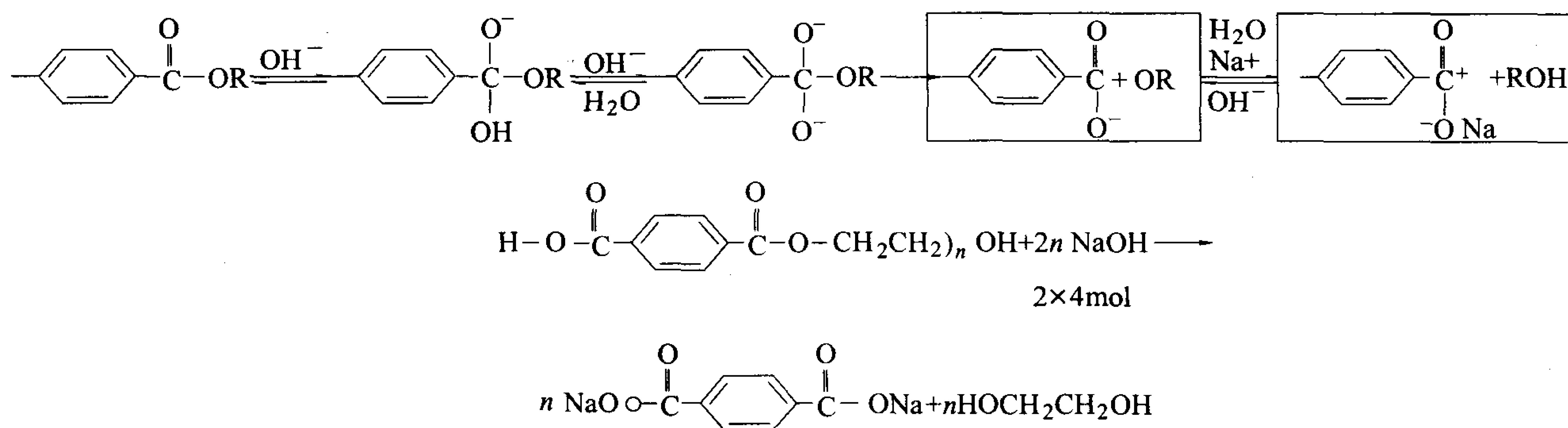
（1）聚酯纤维的碱减量处理

聚酯纤维在强碱和高温作用下，大分子中的酯基发生水解反应断裂，分解为热水可溶的低聚物或单体。经水洗过程，热水可溶性物从纤维中洗出。由于纤维外表面被碱腐蚀，使纤维直径变细、手感柔软，织物重量减轻，赋予了纤维和织物真丝般的效果。通常将这一过程称为碱减量。

人们一直致力于通过表面改性的方法来提高聚酯纤维的亲水性和染色性。早在聚酯纤维问世不久，1954年英国ICI公司用NaOH水溶液来处理聚酯纤维，使其表面皂化溶解；1955年德国Hoechst公司发表了用胺作聚酯纤维碱减量处理催化剂的报告；1956年美国杜邦公司发表了碱减量处理改善聚酯织物手感的报告；1964年ICI公司申请了用季铵盐作催化剂进行碱减量处理的专利。到20世纪70年代，日本推出了聚酯纤维的碱减量处理的产品——聚酯仿真丝织物，由此开始了聚酯纤维仿真丝的热潮。目前碱减量方法已成为聚酯纤维改性的重要手段。

1）反应机理　聚酯纤维的碱减量处理以表面反应为基本出发点，以表面的无定形区、低结晶区和有缺陷的微区为起始反应位置进行皂化反应，皂化反应由外向内逐步推进。如果不控制反应进程，聚酯纤维最终会全部溶解。

碱减量法的原理是酯基的皂化反应。在皂化反应时，OH^-首先攻击酯基$-\overset{\delta^+}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-O-R$中带$\delta^+$电荷的C原子，形成加成物，继而酯键水解断裂，大分子降解为分子量较小的分子，使纤维的重量减少。整个反应过程可以看成是聚酯缩聚反应的逆过程，其机理描述如下。



2）减量率的确定　聚酯纤维织物碱减量处理程度一般用减量率来表示。减量率是织物碱减量生产工艺中一个很重要的质量控制指标，它与织物的减量效果、碱减量工艺生产中的工艺参数、织物本身的情况有着密切关联。减量率可用下述公式计算：

$$Y=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}\times 100\% \qquad (3.5\text{-}2)$$

式中，Y 为减量率；Q_1 为减量前织物重；Q_2 为减量后织物重。

假设聚酯中的酯基完全水解，1 mol 聚酯单体需消耗 2 mol的烧碱，即每 192 g 聚酯纤维需消耗 80 g 烧碱。因此减量率与所消耗的碱用量有如下关系：

$$Y=\frac{192\times Q_a}{80\times Q_1}\times 100\% \qquad (3.5\text{-}3)$$

式中，Q_a 为烧碱用量。

上述减量率与烧碱用量之间的关系是纯粹的理论关系，对于聚酯完全水解并被洗出的情况下才成立。但在实际的碱减量过程中，从纤维中洗出的物质除了大部分单体以外，还有分子量较低的低聚物，所以实际的减量率并不完全满足上述的关系。

减量率的确定与纤维和织物本身的情况有关，例如纤维的线密度、结构，纱线的线密度、捻度，织物的种类、规格、组织结构等。各种织物的减量率一般都有自身的范围。以常规聚酯纤维和细旦聚酯纤维为原料的织物，减量率在 12%～20%之间就能表现出真丝风格。目前市场上的聚酯仿真丝产品及其对应的减量率见表 3.5-18。

表 3.5-18　聚酯仿真丝产品及其对应的减量率

织物品种	减量率/%
仿绉类	20～25
仿缎类	18～20
仿纺类	14～16
仿乔其类	16～20
仿桃皮绒类	14～17

最终减量率要根据涤纶织物最佳的减量效果来确定。因此减量率一般要在生产实践过程中逐步形成。

3）影响碱减量效果的因素

① NaOH 浓度的影响　随着 NaOH 浓度的增加，织物的减量率和染色性能显著增加。另外，由于表面凹坑的形成，纤维表面反射光由直反射变成漫反射，使纤维色泽更加柔和，接近天然织物。

在聚酯的水解反应中，NaOH 与醋酸中和形成醋酸钠而被消耗。因此增加 NaOH 的浓度，可以提高皂化反应的速度和减重量。由于减重量的增加，纤维表面和内部受到刻蚀产生凹坑和微孔会增多，使上染的面积增大。同时由于酯基水解后在纤维表面形成了—COOH 和—OH 等亲水基团，减小了纤维表面与染液的接触角，从而使纤维的可染性增加。

虽然提高碱的浓度有利于皂化反应的进行，但同时也会增加残液中的碱含量，使加工成本增加。

② 时间的影响　随着时间延长，织物失重明显增加，同时吸湿性、染色性也有所改善，尤其是对分散染料的染色性能改善很大。

通过对聚酯纤维的碱水解动力学的研究，人们发现纤维的减重与时间不是简单的线性函数，而是较为复杂的关系。如有人通过建立表面反应模型，认为在碱过量时，可用下列方程式解释碱减量过程的动力学：

$$n=n_o(1-KV_m t/r_o)^{1/2} \qquad (3.5\text{-}4)$$

式中，n 表示未水解的聚酯链节的物质的量；V_m 为纤维的摩尔体积；K 为速率常数；t 为处理时间；r_o 为纤维的初始半径；n_o 为初始链节的物质的量。通过对 CDPET 碱处理的研究发现，碱处理后减量率 $W\%$ 与时间 t 的关系为：

$$W\%=10^{At}K \qquad (3.5\text{-}5)$$

在一定处理条件下，K，A 为常数。

③ 温度的影响　随反应温度的升高，聚酯纤维的减量率、吸湿性、染色性也随之增加。这是因为温度升高有利于碱溶液在纤维内的扩散，同时增加了聚酯分子链的移动性，使水解反应速率增大。

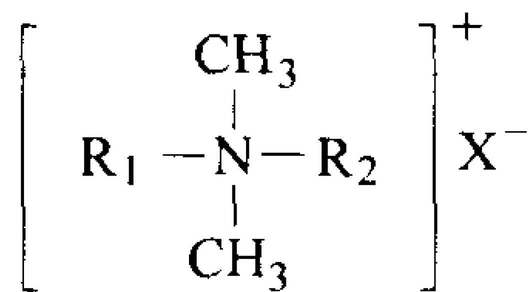
④ 浴比的影响　在不同情况下，浴比对碱减量效果有不同的影响。当碱液浓度固定时，增加浴比相当于提高总的碱用量，因此也就会相应地增加减量率。在其他条件一定的情况下，浴比较高时，水解程度更大，减量率更高，吸湿染色性能提高。如处理条件为：10% NaOH、30 min、90℃、浴比为 10 时，减量率 $W\%=14\%$，着色强度 K/S（D）＝7.02；而浴比为 25 时，$W\%=12.69$，K/S（D）＝6.35。

⑤ 碱种类的影响　碱种类不同，相应的离子平均活度也不相同，因此对皂化反应的催化作用也不同。一般而言，碱性越强对水解反应的促进越大。如 KOH、NaOH、Na_2CO_3 三种碱对聚酯纤维水解能力的大小为：

$$KOH\geqslant NaOH\geqslant Na_2CO_3$$

⑥ 促进剂的影响　聚酯纤维是一种惰性极强的非极性纤维，一般情况下，NaOH 一类的离子性化合物不能润湿纤维表面或者进入纤维内部，因此难以达到较好的减量效果。为了加速皂化反应的进行有时需要使用一些助剂。碱减量助剂可以降低聚酯纤维表面与碱溶液之间的界面张力，提高纤维与碱液的润湿性，从而提高皂化反应的速率。选择适当的助剂可以节约碱用量、节约能源、稳定质量。常用的碱减量助剂为季铵盐类阳离子表面活性剂。由于季铵盐类阳离子表面活性剂的分子中有 1～2 个非极性的长碳链烃基，OH^- 与荷正电的季铵基团以静电相吸引成为一体，共同向纤维内部

扩散，这样就增强了 OH^- 与聚酯大分子的接触机会，促进了皂化反应的进行。季铵盐表面活性剂的一般结构式为：



R_1 为 C_{12} ~ C_{18} 烷基链；R_2 为甲基、羟乙基、苄基或其他含碳长链；X^- 为 Cl^-、Br^- 或 NO_3^- 等。表 3.5-19 列出了几种季铵盐类碱减量促进剂的分子结构。

表 3.5-19 几种常用季铵盐类阳离子促进剂

商品名称	化学名称	结构式
促进剂 1227	十二烷基二甲基苄基氯（溴）化铵	$[C_{12}H_{25}—N(CH_3)_2—CH_2—C_6H_5]^+ Cl^-$
促进剂 1231	十二烷基三甲基氯（溴）化铵	$[C_{12}H_{25}—N(CH_3)_2—CH_3]^+ Br^-$
促进剂 1631	十六烷基三甲基氯（溴）化铵	$[C_{16}H_{33}—N(CH_3)_2—CH_3]^+ Br^-$
促进剂 1627	十六烷基二甲基苄基氯化铵	$[C_{16}H_{33}—N(CH_3)_2—CH_2—C_6H_5]^+ Cl^-$
促进剂 SN	十八烷基二甲基羟乙基硝酸铵	$[C_{18}H_{37}—N(CH_3)_2—CH_2CH_2OH]^+ NO_3^-$

值得注意的是碱减量助剂是以季铵盐为主，还复配有多元醇、胺类或双氧水等组分。在研制碱减量助剂时，应该考虑到它的耐碱性、易洗出性、在碱液中的溶解度和贮存稳定性及成本等因素。

⑦ 加工方式的影响　碱减量从理论上讲比较简单，但在工艺条件上，要求严格控制各种参数，包括 NaOH 浓度、浴比、轧液率、促进剂品种和用量以及处理温度和时间等必须很好掌握和控制。如果处理不当，纤维损伤严重，甚至减重过多，使产品完全脆损。所以，一般在生产之前必须进行小试，以确定工艺条件，避免不必要的损失。目前国内外很多碱减量加工方式都是在印染设备上进行的，如前处理的轧、浸、蒸、洗设备，染色用的各类绳状和平幅染色机，溢流染色机和卷染机等。各种加工方式和工艺见表 3.5-20。

采用浸轧汽蒸、过热蒸汽汽蒸和焙烘三种连续碱减量方法时，季铵盐类促进剂仅对一般汽蒸工艺有作用。在过热蒸汽和焙烘法中由于温度较高，促进剂易分解，因此作用不大。在这两种方法中可以不加促进剂或仅加少量渗透剂以帮助渗透。轧卷法由于所用碱浓度较高，季铵盐促进剂不易溶解，可加入渗透剂。

表 3.5-20 各种碱减量加工方式和工艺

加工方式	工艺条件
吊练	NaOH 5 ~ 50 g/L，季铵盐促进剂 0.5 ~ 2 g/L，浴比 20 ~ 40，温度 95 ~ 100℃，时间 30 ~ 90 min
浸轧汽蒸	常压蒸汽设备，NaOH 50 ~ 100 g/L，促进剂适量，温度 98 ~ 100℃，时间 30 ~ 60 min
浸轧过热蒸汽汽蒸	过热蒸汽设备，NaOH 50 ~ 100 g/L，促进剂适量，温度 120 ~ 180℃，时间 1 ~ 5 min
浸轧烘燥（或焙烘）	焙烘温度 100 ~ 200℃，时间 1/2 ~ 10 min，烘后立即水洗
溢流喷射染色机	NaOH 15 ~ 30 g/L，季铵盐促进剂 0.5 g/L，温度 100 ~ 120℃，时间 30 ~ 60 min
高温高压染色机	NaOH 15 ~ 20 g/L，季铵盐促进剂 0.5 g/L，温度 100 ~ 120℃，时间 30 ~ 60 min
染缸	NaOH 40 ~ 60 g/L，季铵盐促进剂 0.5 g/L，温度 95℃
轧卷保温	NaOH 150 g/L，促进剂适量，温度 50 ~ 90℃，时间 2 ~ 18 h
轧卷冷堆	NaOH 250 g/L，促进剂适量，温度 50 ~ 90℃，时间 18 ~ 24 h

碱减量的加工设备，也可以根据所加工的产品进行设计和制造。这类专用的碱减量设备一般具有高速、高效、连续化、自动化的特点，用其生产的产品减量均匀、质量稳定、重演性好。目前普遍采用的进口设备有：意大利 Mezzera 公司的碱减量机，可选择采用间歇或连续工艺；意大利 Sperotto Co. 的 Debace，性能与 Mezzera 相仿，但需要助剂；日本 Sando Iron Works 的高压蒸化机，用 27% NaOH，蒸化温度 145℃，时间 2 min，减量可达 40%，采用促进剂后，NaOH 用量大幅减少，时间缩短到 1 min，可得到较好效果；德国 Goller 和 Kleinewefers 设备采用低给液量（约织物的 30%）技术，织物垂直通过反应室，用过热蒸汽加热，经洗涤后再水洗，时间较短。

4）碱减量后聚酯纤维性能的变化　在碱减量过程中，聚酯纤维的减量随时间的增加而增加。但如果处理正常，未溶解的聚酯纤维分子量变化不大，分子量分布也没有太大变化。采用 GPC 分别分析碱减量前和碱减量后的聚酯纤维样品，分子量及其分布几乎没有改变。用红外分光光度计测定碱减量后的未溶解纤维，—OH 的特征吸收峰（3 350 cm^{-1}）无明显增加，表示碱减量后聚酯分子链无明显断裂现象。这说明皂化反应主要在纤维表面进行，未深入到纤维内层。碱减量后，聚酯纤维的物理性质变化主要表现为绝对强度下降，纤维变细，但相对强度变化不大，均可保持在 4 g/d 左右，即使减量率达到 35.4%，纤维的相对强度也仅损失 8%。这些结果均说明正常的碱减量处理不会对纤维的内在质量产生严重影响。

聚酯纤维吸湿性较低是其在高档服装领域中应用的障碍。在相对湿度 59%、21℃ 时，聚酯纤维的吸湿率为 0.4%。经碱减量处理后，吸湿率变化不大。但由于有较多的—OH 和—COOH 基处于纤维的表面，使纤维的亲水性能得到明显改善，其中水滴吸收时间、浸水保水率、毛效改善比较突出。

碱减量后，聚酯纤维织物的去污性能得到改善，例如以10%NaOH碱减量后的聚酯织物进行悬浮性污物去污试验，其效果相当于一般去污后整理，但耐洗性却比后者好得多。

织物经碱减量后，纤维间的抱合力减小，孔隙增大，透气量增加，这对穿着舒适性有一定改善。同时由于强度略有下降，有利于改进织物的抗起球性能。纯涤纶、涤棉或涤毛混纺织物经碱减量后抗起球性能有所改善，目前国内外部分仿毛织物产品也采用碱减量处理。

聚酯纤维碱减量方法大量用于仿真丝绸产品。从20世纪70年代开始至今有关碱减量的专利约有3/4为仿真丝绸的碱减量处理。织物经碱减量处理后光泽柔和，手感柔软，悬垂系数下降，风格性能更接近于真丝绸。各类仿真丝绸产品如纺缎、绡、乔其、顺纡和绉类等都可在原有纤维和织物结构的基础上有所改进。与真丝绸的各项物理指标进行对比，聚酯仿真丝绸的某些性能还有所提高。例如碱减量后的聚酯纤维仿真丝绸产品的缓弹性约为300°（经+纬），而一般真丝绸的缓弹性为250°~260°。仿真丝绸的抗皱性、尺寸稳定性和洗可穿性能均比真丝绸优异。

(2) 聚酯纤维的氨解处理

氨解是又一种聚酯纤维表面处理的化学方法。在氨解反应中，聚酯与胺发生亲核取代反应，胺作用于缺电子的羰基碳上，使聚酯的分子链断裂形成酰胺。经过氨解处理，不仅使纤维产生具有较大亲水性的酰胺基和氨基，而且在纤维的表面产生裂纹和坑洼。因此，氨解处理可以极大地改善聚酯纤维的手感、亲水性、易去污性、可染性，同时还可以提高纤维的抗静电性、抗起球性、悬垂效果等。如在经过氨解的聚酯纤维上涂敷一层丝素分子膜，可以使丝素分子膜牢固地附着在聚酯纤维的表面，使其具有更好的仿真丝效果。

聚酯纤维的氨解反应一般可分成三个阶段。以聚酯长丝在甲胺水溶液中的氨解为例，第一阶段反应发生在无定形区，对纤维的重量或结晶度影响不大，但聚合物的分子量下降很快。在第二阶段，纤维失重较慢，但由于聚酯分子链的链断裂而产生大量可萃取的低分子量物质，结晶度增加。在第三阶段，反应速率逐渐降低，这是因为无定形区的反应基本结束，反应逐步转向结构紧密的结晶区的缘故。

能使聚酯纤维降解的胺的种类很多，有单胺和多胺化合物。虽然甲胺、乙胺等单胺类化合物有较高的反应活性，但其挥发性大，并易对纤维造成严重损害，因此多数情况下均采用多元胺对聚酯纤维进行氨解。张建飞等研究了多元胺对聚酯纤维氨解的影响。他们比较了乙二胺、二亚乙基三胺、三乙醇胺对聚酯长丝的氨解结果表明，在相同的氨解条件下，乙二胺对聚酯纤维的氨解效果最佳。这是由于乙二胺有较小的分子尺寸，比其他两种胺更容易扩散进入纤维的内部。

除胺的类型以外，胺的物理状态对聚酯纤维的氨解也有影响。聚酯纤维在正丁胺水溶液和正丁胺蒸气中氨解的情况迥然不同。用电子显微镜观察纤维表面结构的变化发现，采用水溶液氨解的纤维在垂直于纤维轴方向产生短裂纹，而采用蒸气氨解的纤维则在平行于纤维轴的方向产生连续裂纹。在给定的时间和分子量下，蒸气氨解破坏纤维强度比水溶液氨解小。蒸气氨解断开伸直链的缚结分子，而水溶液氨解则集中攻击未取向的无定形区。

(3) 强氧化剂处理法

强氧化剂氧化法是由于纤维在强氧化剂的作用下，表面被强氧化剂烧蚀，使聚合物表面发生裂解、交联和氧化，使纤维和染料及其他材料之间的物理键合力和化学键合力增强，提高了纤维的表面活化能力和润湿性，从而改善了纤维的润湿性能。强氧化剂氧化法有酸洗、臭氧氧化和双氧水浸润等。

(4) 光化学表面处理

γ射线、紫外线、电子束等高能射线辐射广泛用于聚合物表面的改性。光化学处理过程中，聚合物链在高能射线的照射下，发生链断裂而产生很多自由基，在辐照的同时引入比较亲水的单体在纤维表面聚合，使纤维表面活化，从而达到改善纤维表面的润湿性和染色性。

光化学表面处理过程除了用于改善纤维的润湿性以外，也用于改善纤维与其他聚合物的相容性，例如聚酯纤维的帘子线，在经过辐照接枝丙烯腈以后可极大地提高与橡胶的亲和力。光化学处理的纤维被烧蚀，可以改善与其他聚合物结合的键合密度。

一般而言，纤维在光化学处理以后，抗张强度有较大的降低，但可以通过处理后的纤维与其他纤维的复合过程来弥补强度的损失。光化学处理中典型的方法是用γ射线辐射诱导接枝。例如，用^{60}Co射线照射聚酯织物，使丙烯酸在其表面上进行辐射接枝共聚反应。接枝反应可以在室温下进行。随着丙烯酸接枝程度的提高，聚酯织物的吸湿性也随之提高，其原因是，在织物表面引入了亲水性较强的—COOH，从而改善了纤维表面的润湿性和染色性。其他高能射线的辐照只发生在纤维的表面，而γ射线的辐射是具有穿透性的。因此，在使用γ射线照射方法改善纤维表面性能时，在照射时间和照射剂量上都需要慎重把握，以防止纤维过度损伤。

采用紫外线照射聚酯纤维表面也可以改善聚酯纤维的润湿性和黏合性等表面性能。要想获得好的效果，必须选择合适波长的紫外线。紫外线的辐照可以在纤维表面产生较好的烧蚀效果。即使在惰性气体中，紫外线照射也使聚合物表面发生链裂解、交联和氧化。紫外线照射使聚对苯二甲酸乙二酯产生对位和间位的末端酚基，使聚酯纤维表面的可润湿性和可黏合性得到很大的改善。

(5) 等离子体处理

等离子体技术在纤维表面处理的应用始于20世纪60年代末。与化学表面处理方法相比具有以下优点：省能源，无公害，满足环保的需要；处理时间短，效率高；仅在纤维的表面处理，典型的作用深度为5~50 nm，对所处理的纤维的性能影响不大；可处理形状较复杂的材料，材料表面处理的均匀性好；反应环境温度低。因此，等离子体技术适合于材料表面的改性。

等离子体是由离子、电子、自由基、激发的分子和原子组成的电离气体。根据它产生时的温度可以分为高温等离子体、低温等离子体和混合等离子体。高温等离子体是由大气电弧、电火花和火焰产生的。组成该气体的分子、离子和电子都处于热平衡，温度高达几千度（K）。低温等离子体是指气体温度在300~500 K、压力为13.3~1 333 Pa（介质阻挡放电时为常压）的稀薄低压等离子体，可用紫外线辐射、X射线、放电、加热等方法使气体电离得到，实验室和工业上大多采用放电方式产生。用于纤维表面改性的等离子体是低温等离子体和混合等离子体。产生低温等离子体的放电方式主要有直流二极管放电、射频和微波放电、介质阻挡放电等几种。直流二极放电是由置于低压气体中的一对阴阳极构成，离子在电场作用下撞击阴极引起二次电子发射，电子在向阳极加速运动的过程中与气体分子碰撞，使气体电离而产生等离子体。射频和微波放电又称无电极放电，分为电容偶合式、电感偶合式和微波放电。前两者分别以高频电容电场和涡旋电场来获得等离子体，原理相近，构造相对简单，效果优良，得到广泛应用。微波放电是电磁控制管产生的微波经波导管和微波窗传入放电室，当放电室内的磁场强度使得电子的回旋频率和输入的微波频率相等时，微波使电子运动加速，促发等离子体。介质阻挡放电（DBD）是将绝缘材料插入放电空间的一种气体放电形式，介质的插入可以防止放

电空间形成局部火花或弧光放电，电极上的交流电压足够高时，电极间的气体在标准大气压下也会击穿，形成均匀稳定的放电。

等离子体改性纤维的机理是，当等离子体轰击纤维表面时，由于纤维表面大分子链的断裂而发生纤维表面的烧蚀、交联和等离子体的聚合，等离子体引发了气固相之间的表面化学反应。但由于等离子体反应使纤维表面烧蚀生成的气体产物又进一步与等离子作用，因而使等离子体处理纤维的机理变得十分复杂。

在等离子体处理过程中，链的裂解与交联及氧化同时发生，裂解的小分子产物被蒸发和喷溅出去，裂解产物中分子量较大的聚合物大分子和交联网络啮合而被留下，其性质和数量与聚合物的性质和等离子体的气体、放电的功率及处理时间有关。与未处理的聚合物相比，它们具有较低的分子量、较低的玻璃化温度及相对低的黏度。通过界面中的流动和相互扩散可以改善黏合性，此外，它们也含有极性基团，这些极性基团可以增加与其他聚合物的键合力。因此，极性基团的性质和数量是改善染色性和相容性的主要因素。

等离子体对纤维表面的另一个作用就是在纤维表面引入了某些特征官能团，从而引起纤维一系列表面性质的变化。陈杰瑢等利用X射线光电子能谱分子方法（ESCA）分析了各种气体等离子体处理聚酯纤维表面的化学组成的变化，并推测了所引入的官能团的种类，结果见表3.5-21。

表3.5-21 低温等离子体处理聚酯纤维的表面组成

成分	表面化学组成/%							
	未处理	O_2	N_2	He	Ar	H_2	CH_4	CF_4
C_{1S}	73.1	64.3	67.9	68.3	67.5	77.7	92.4	41.8
O_{1S}	26.9	34.3	29.7	29.7	31.6	2.3	7.6	6.5
N_{1S}	0	1.4	2.4	1.0	0	0	0	0
F_{1S}	0	0	0	0	0	0	0	51.6

注：ESCA测定条件：日本岛津ESCA750型测试仪，X射线源Mg-Kα，真空度 $<133.32\times10^{-7}$ Pa，电压8 kV，电流30 mA。

由表3.5-21可知，采用非聚合性气体O_2、N_2、He、Ar等离子体处理时，聚酯纤维表面的O_{1s}、N_{1s}成分增加，说明在纤维表面引入了大量的含氧、含氮基团。通过对ESCA C_{1s}的谱峰解析，可以进一步得到等离子体处理后在聚酯纤维表面所引入的官能团的信息（见图3.5-22）。

表3.5-22 低温等离子体处理聚酯纤维的ESCA C_{1s}谱峰解析

结合能/eV	吸收峰	相对强度/%						
		未处理	O_2	N_2	He	Ar	H_2	CH_4
285	—CH—	58.64	46.45	50.43	56.56	54.37	64.77	83.49
286	—CO—	22.52	29.98	27.24	23.76	24.23	20.81	11.55
289	—O—C(=O)—O—	18.84	23.69	22.32	19.68	21.40	14.42	4.96

聚酯纤维在经过等离子体表面处理以后许多性能都得到了改善。通过对纤维的接触角和表面自由能的测定，发现在经过等离子体处理以后，纤维的表面润湿性得到显著改善，这反映在聚酯纤维的接触角减小、表面自由能增加（见表3.5-23）。表面张力γ_c的三组分值γ_s^a（非极性色散力）、γ_s^b（偶极矩力）、γ_s^c（氢键力）中氢键力的增加最为明显，说明聚酯纤维表面润湿性的改进主要是氢键力的贡献。

表3.5-23 低温等离子体处理聚酯纤维的表面张力

等离子体处理	表面张力/10^{-5}N·cm^{-1}					
	γ_c (Zisman)	γ_c (max)	γ_s (c)	γ_s^c	γ_s^b	γ_s^c
未处理	40	42	42.4	36.3	1.6	4.3
O_2	56	56	57.1	14.3	2.7	40.1
N_2	57	57	57	17.6	1.0	38.4
He	56	56	55.1	16.8	1.1	37.2
Ar	56	56	56	17.6	1.2	37.2
H_2	49	50	49.3	33.0	0.9	15.4

注：等离子体处理时间为180 s。

纤维经过等离子体处理以后，由于表面亲水性提高，所以纤维与其他聚合物基体的黏结强度大幅提高，一般可提高2～10倍。

低温等离子体处理以后可以使织物发生深色效应，聚酯纤维对活性染料和酸性染料的染色性能都有较大的提高（2～3级），能达到中程度染色。

（6）聚酯纤维表面处理技术的比较

对碱减量法和等离子体法处理聚酯纤维的两种方法进行比较（见表3.5-24）。在碱减量处理中随着碱浓度的增加和处理时间的延长，聚酯纤维的接触角下降，对润湿性和黏合性的改善是有利的，但是等离子体的处理效果更明显。强等离子体处理纤维的接触角为碱减量法的2.23倍，弱等离子体处理的效果与碱减量处理相当。等离子体处理的速度快，无环境污染的优势更为明显。随着国内各染整厂对碱减量技术的引进，碱减量法将会被广泛应用。但是碱减量法需要大量的水对碱处理纤维进行水洗，大量的污水处理将会给生产带来压力。另一方面，碱减量处理后的聚酯织物染料的热迁移性大，深色效果差。碱减量在10%～30%内的聚酯织物，其染料迁移率为2.7%～3.7%（未处理织物的染料迁移率为1.25%），故织物表面染料易密集且易脱落，未达到服用衣料所要求的水洗牢度和摩擦牢度。而等离子体表面处理的聚酯纤维和织物，不但染色性能得到改善，而且染色效果较好。因此可以说，等离子体处理是一种很有前途并能代替碱减量法处理聚酯纤维的方法。随着复合材料的应用和开发，聚酯材料与其他聚合物的复合将会给聚酯纤维的应用扩展新的使用领域。高能射线辐射处理方法中，γ射线法辐射剂量不易掌握，容易造成纤维的损伤。辐射源对工业化生产带来诸多不便，且有可能造成辐射污染。随着光敏剂研究的深入，紫外线辐照是一种很有工业化前途的方法。近年来，随着表面处理技术的不断进展，酶水解法被应用于聚酯纤维的表面处理中，该方法一方面可以对废弃物再生利用，另一方面酶水解聚酯纤维的过程也不产生环境污染问题。

表3.5-24 聚酯纤维处理条件与接触角

试样	碱减量处理			处理程度	等离子体处理		
	θ/(°)	w(NaOH)/%	时间/min		θ/(°)	功率/W	时间/min
1	84.08	3	30	强处理	79.37	500	4
2	84.06	3	45		71.31		
3	79.63	3	60		63.25		
4	82.23	5	30		85.32		
5	81.08	5	45	弱处理	80.28	300	4

续表 3.5-24

试样	碱减量处理			处理程度	等离子体处理		
	θ/(°)	w(NaOH)/%	时间/min		θ/(°)	功率/W	时间/min
6	79.73	5	60	未处理	75.24	0	0
7	80.03	10	30		89.75		
8	80.20	10	45		86.29		
9	79.80	10	60		83.83		
10	86.67	0	0				

3 品种及应用

3.1 聚酯短纤

3.1.1 聚酯短纤维的品种

聚酯纤维根据不同用途被切成几厘米至十几厘米的长度，这种长度的纤维称为短纤维。根据切断长度的不同，短纤维可分为棉型、毛型、中长型短纤维。

棉型短纤维是指切断长度为 25 ~ 38 mm，长度和纤度与棉纤维相近，主要用于与棉纤维混纺，例如用棉型聚酯短纤维（涤纶）与棉混纺，得到的织物称为“涤棉”织物。

毛型短纤维指切断长度为 70 ~ 150 mm 的纤维，长度和纤度与羊毛相近，主要用于与羊毛混纺，例如用涤纶毛型短纤维与羊毛混纺，得到的织物称为“毛涤”织物。

中长纤维指纤维的切断长度为 51 ~ 76 mm，纤维的纤度为 2.2 ~ 3.3dtex，介于棉型和毛型之间。主要用于织造中长纤维织物。

聚酯短纤维是聚酯纤维的主要产品形式之一，它除了可与天然纤维混纺以外，还可与其他化学纤维的短纤维混纺，由此得到的混纺织物具有良好的综合性能。另外，短纤维也可进行纯纺。

按 2000 年的统计，中国化学纤维总产量为 6941.6kt。聚酯纤维产量为 5 101.8kt，其中长丝为 3 206.7kt，占涤纶产量 64.3%，占化纤总产量 47.3%。聚酯短纤维产量为 1 815.1kt,占聚酯纤维产量 35.7%，占化纤总产量 26.1%。在 2000 年我国进口的 1 650kt 化学纤维中，聚酯纤维为 1 025kt，其中短纤维进口 622.4kt，占进口聚酯纤维总量的 60%。此外，还进口了 502kt 化纤短纤的纺织品，其中聚酯短纤维的纺织品占很大比例。国内对聚酯短纤维的需求为我国进一步发展聚酯短纤维提供了十分良好的市场依托。

3.1.2 聚酯短纤维的应用

我国的聚酯短纤维主要用于棉纺、毛纺、工业丝、非纺织品等领域。

（1）聚酯短纤维在纺织行业中的应用

聚酯短纤维的最重要的下游用户是棉纺行业，我国早期的聚酯短纤维有 80% 被棉纺行业消化，主要用于生产一些低端常规产品。从 20 世纪 80 年代起国外的纺织业在新产品领域进行了革命性的变化。20 世纪 90 年代，我国纺纱织布设备和技术也有了很大的提高，对以往符合棉纺行业的“常规”纤维的平均纤度由 1.56dtex 逐步要求更新为 1.38 ~ 1.44dtex。同时要求纤维有更好和更均匀的力学性能，以大大提高纱线质量和纺织品质量。我国从 1999 年起开始生产这种常规的升级换代产品，并已在用户的使用过程中不断加以改进和完善。

（2）聚酯短纤维在毛纺行业中的应用

国内外在聚酯短纤维仿毛技术上做了很多工作，现有的仿毛技术主要有：通过化学改性和特殊的纺丝方法提高聚酯的热收缩性（由于羊毛具有很高的弹性回复率），使其沸水收缩率提高到 25% 以上；采用混纤法将不同截面或不同热收缩率的聚酯纤维进行混纤，使纱线、织物产生毛感；复合纺丝法，将其他的聚合物与聚酯一起进行复合纺丝，生产仿毛纤维。

由于常规聚酯纤维仿毛产品的织物风格差，服用性能欠佳，产品档次低，很难适应消费者的需求，因此必须对其改性以增加聚酯纤维仿毛产品的服用性能，提高产品的档次。三维卷曲中空聚酯短纤维具有酷似天然羊毛的卷曲波峰，具有回弹性好、毛型感强、蓬松性好等优良特性，是理想的毛纺混纺原料。用仪征化纤公司涤纶四厂生产的3.33dtex三维卷曲中空聚酯短纤维部分替代羊毛用于精毛纺，成功混纺出涤毛弹力织物。采用配比为 44% 澳毛 70S、53% 3.33dtex 三维卷曲中空聚酯短纤维、3% 氨纶，生产出的涤毛弹力织物虽然含毛率不高，但其风格独特，市场广阔。

2.22dtex × 51 mm 聚酯中长纤维是开发新型仿毛面料的主要原料，它可以与黏胶纤维、羊毛进行混纺。与常规的 2.78dtex × 51 mm 中长纤维相比，其纱线强度高，织成的面料轻薄，挺括性好，织物毛型感丰富。2.22dtex × 51 mm 聚酯中长纤维有取代 2.78dtex × 51 mm 中长纤维的趋势。

（3）聚酯短纤维在其他行业中的应用

1）细旦有光缝纫线专用短纤维　我国已有 1.33dtex 有光缝纫线专用涤纶短纤维推向市场。目前应进一步提高纤维的光泽和降低生产成本，开发“第三代”产品，逐步替代进口产品。

2）聚酯超短纤维的应用　超短纤维是指长度小于 12 mm、没有机械卷曲的纤维。超短纤维是近年来开发出来的新产品，并已形成一定的经济规模。由于该纤维的应用与其他行业的技术发展密切相关，国外超短纤维的生产技术几乎处于垄断和保密的状态。从其应用市场的发展来看，该纤维具有较好的前景。

超短纤维的应用领域大致可以分为三类：一是用于造纸业；二是用作复合材料的加强填充料；三是用于植绒类产品。当今世界范围内聚酯超短纤维用量最大的是湿法造纸业，从普通的纸张到高级和特殊纸张，几乎都有涤纶超短纤维的踪迹。含聚酯超短纤维纸张的使用领域非常广，包括军事用品、室内装潢材料、过滤材料、电器材料等。其次是用于复合材料的填充料，增加复合材料的强度和牢度等。传统的用途还有用于植绒织物。

在纸张中使用聚酯超短纤维的目的有以下几个：用于纸张的回收和再生，在再生纸张中加入聚酯超短纤维，可以提高回收纸张的撕裂强度，降低纸张的基本重量，有效改善纸张的抗水性，提高纸张的干燥速度，提高单位生产能力，从而可以降低生产成本。采用 3% ~ 5% 的添加量，即可使再生纸张的撕裂强度回复到新鲜纸浆造纸的程度，仅此一项，聚酯超短纤维的年用量就可以达到数万吨；提高纸张的使用性能，在纤维中添加特殊材料，例如荧光材料，可以用于有价证券和纸币，大大提高该种特殊纸张的防伪能力；用于特殊用途。表 3.5-25 列出了聚酯超短纤维在造纸业中的主要用途。

3）聚酯短纤维作复合材料的填充料　最早的超短纤维以玻璃纤维为主，用于建筑材料和隔热隔声材料。20 世纪 80 年代末期，聚酯超短纤维在复合材料中也开始崭露头角。例如用于室内隔声材料中的填充料，用于提高涂料成膜强度的添加纤维，用于航海船只水线以下涂料的添加剂。作为橡胶材料的增强材料，用于提高传送带、三角皮带的纬向牢度。

表 3.5-25　聚酯超短纤维在造纸业主要用途一览表

类别	纸张品种	用途和目的	特点	添加量
回用纸张	新闻纸	当纸张多次回用后纸张的牢度和撕裂强度下降，添加涤纶超短纤维后解决牢度和强度问题	添加过程简单，节约能源，见效明显，减少环境污染	约 5%
	书写和印刷纸	提高纸张的牢度和撕裂强度，提高纸张的书写能力	同上，取代木材纸浆，保护森林资源	5% ~ 10%
提高纸张的使用性能	照相基纸	提高纸张的耐溶剂性和在溶济中的尺寸稳定性	涤纶具有较高的耐酸、碱的特性	20%
	地图用纸	提高纸张的耐折叠性能和在不同环境下的牢度	涤纶是疏水性的材料，同时涤纶具有较高的断裂强度和模量，抗水，耐折叠	50%以上
	食品包装纸	提高抗撕裂强度和耐油耐温	不易污染，可高温消毒	20%
	工业包装纸	提高抗撕裂强度、抗水性，用于粉末的包装、粒料的包装	抗水，提高牢度	20%
	超薄型纸	光敏打字纸，红外线扫描纸等	超细涤纶纤维可提高打印和印刷的分辨率	50%以上
	大开纸广告纸	表面涂塑、背面涂胶的大张招贴用纸，提高抗水性和撕裂强度	和涂料有较好的亲合力	20%以上
	钱币用纸	用于钱币、有价证券、证书，提高耐污、防水性和牢度	可在纸内嵌入特殊材料，提高纸张的制造难度	10%
	过滤用纸	汽车内的机油、燃油过滤，食品加工过程的过滤，医疗用过滤	耐油，有较强的韧度和强度，耐一定的温度	30%
特殊用途	防伪用纸	在特殊的光源下能够发光	添加荧光剂	50%
	电器材料纸	绝缘用纸	含特殊添加剂	5%
	防复印纸	可防止复印，用于证书等	含特殊添加剂	5%
	墙纸	可洗涤，耐污，可压花纹	有色，纸熔温度	30% ~ 40%

作为塑料的内增强材料，减轻在温度变化条件下的开裂等。在建筑业中，聚酯超短纤维主要用于加强混凝土的冲击强度等。例如在每立方米混凝土中加入0.95 kg聚酯超短纤维，可使混凝土的抗冲击强度增加 1 倍。

4）非织造布领域的应用　20 世纪 90 年代起，随着非织造布技术和应用市场的飞速发展，聚酯短纤维在非织造布应用领域中已经具备市场化的能力。聚酯短纤维主要是用于人造革的基布，尤其是高密度无纺布和复合土工布等。

另外，具有高收缩性的聚酯短纤维与普通纤维混合以提高人造革基布的密度，用于鞋、箱包和体育产品的生产，其性能可以与动物皮革媲美，具有良好的市场发展潜力。

5）聚酯纤维纸　日本阿波公司利用聚酯短纤维开发生产的高强度、高弹性聚酯纤维纸，具有以下特点：与无纺布相比，纸页的均一性好；密度低，强度和挺度高；耐水性、耐水尺寸稳定性好；耐光性、耐气候性好，不会变色和褪色；在常用的合成纤维中耐热性好；不产生掉粉、起毛；二次加工适应性好（层合、浸渍、涂布、压花等）。其主要指标见表 3.5-26。

表 3.5-26　聚酯纤维纸的性能

项目		品名				
		020AC	030BC	040CB	085LF	085LD
定量/g·m^{-2}		19.4	30.3	38	87.1	86.5
厚度/mm		0.028	0.045	0.052	0.098	0.101
密度/g·cm^{-3}		0.693	673	0.731	0.889	0.856
拉伸强度/kN·m^{-1}	纵向	1.76	4.19	4.45	10.39	6.93
	横向	0.39	0.63	0.92	2.38	2.38
伸长率/%	纵向	12	12	17	20	17
	横向	14	15	17	22	19
撕裂度/mN	纵向	186	334	392	1.77	961
	横向	265	971	540	2 345	1 000
耐破度/kPa		140	245	278	586	515

3.2　聚酯长丝

3.2.1　聚酯长丝的品种

聚酯长丝的工业化生产比聚酯短纤维要晚十多年。1955 年英国帝国公司在威尔顿（Wilton）投资兴建了世界上第一家聚酯长丝的生产厂。长丝的发展速度十分惊人，在 1960 ~ 1985 年间聚酯长丝以每年 314% 的速度发展，现在聚酯长丝的发展速度虽然大为减缓，但它已成为化学纤维的最大品种。2002 年我国聚酯长丝的抽丝能力已达约 6 700 kt。

与短纤维相比，长丝不必纺纱，也不需混纤即可直接用于纺织。近年来，由于高效经编机、纬编机、喷水织机以及新型后整理设备的配套开发，使得长丝的后加工效率大为提高。虽然长丝的建设投资高于短纤维，但它的生产成本却比短纤维低，利润率也比短纤维高，加之其品种繁多，应用范围广，这是短纤维无法比拟的。

聚酯长丝的品种繁多，主要有变形丝和拉伸丝，近年来一些差别化聚酯长丝陆续投放市场，这些纤维包括仿真丝、仿毛、仿麻、异型丝、网络丝、混纤丝、空气变形丝、复合丝、有色丝，以及其他一些功能化聚酯长丝和特种聚酯长丝。

3.2.2　聚酯长丝的应用

（1）聚酯长丝在服装领域的应用

服装是聚酯长丝的最大应用领域。据统计，全世界聚酯长丝中有 70% 用于服装行业（发达国家小于 50%）。聚酯服用长丝主要用于仿毛和仿丝绸，其中仿毛的用量远大于仿丝绸的用量。中国聚酯长丝品种主要用于服装行业，其中 80% 以上为常规品种。聚酯长丝主要用于仿丝绸，用于男女衬衣、男女外衣、裙子、睡衣和丝巾等。加强捻的变形长丝可制成柔软的绉丝，用于制作高级连衣裙和中老年妇女服装。粗特的变形丝可做成毛型织物，用于西装、外衣、领带，混纤丝主要用于男式服装、童装和运动服装。

20 世纪 90 年代以来，人们开始追求自然、舒适、环保的服装面料，棉、麻、丝、毛产品备受青睐，常规聚酯长丝已经不能满足人们的这一需求。为改善常规聚酯纤维的缺

陷，差别化长丝品种应运而生。针对聚酯长丝的不同用途，一大批旨在攻克其弱点的科研成果相继问世，并部分取得了工业化。差别化聚酯长丝的发展先后经历了仿真、高仿真的过程，为化纤品种仿毛、仿真丝、仿麂皮、仿桃皮绒及在其他高档面料和服装方面的应用打下了良好的基础。

目前差别化聚酯长丝主要有以下一些品种。

1）细旦、超细旦聚酯长丝　细旦和超细旦聚酯长丝的服用性能良好，正在替代天然纤维，用于仿丝织物，具有轻、柔、滑、爽的特点。超细旦纤维的聚酯长丝已用于桃皮绒、仿麂皮等织物的生产，促进了化纤产品的升级换代。目前采用两种方法生产细旦聚酯长丝和超细旦聚酯长丝。一种是直接法，即由聚酯切片或熔体通过纺丝－加弹路线生产而成，例如仪征化纤公司在市场上销售的 D56dtex/96f、D1-10dtex/144f、D83dtex/144f、D167dtex/288f 等规格的低弹丝就是采用此方法生产的。随着纺丝技术的进步和设备的升级，采用直接法生产的细旦聚酯长丝的纤度可低于 0.36dpf。另一种方法是间接法，即复合纺丝法，其特点是通过特殊的熔体分配方式，将聚酯和另一组分在纺丝过程中进行复合，所生产的纤维在加弹及织造过程中具有常规丝的特征，在染整过程中通过碱减量或其他机械方式，使纤维细化，形成 0.28dpf 以下的超细纤维。目前市场上采用涤锦复合纺丝，将聚酯以岛的形式分配在聚酰胺的海中，所以有时也称这种超细纤维为海岛丝。海岛丝经过碱减量后，单丝纤度可以达到 0.08dtex 以下，是生产仿桃皮绒、超高密织物、高性能洁净布及快干毛巾、仿麂皮绒、MOSS 绒的理想原料。这类织物可广泛应用于服装、服饰、箱包等。目前，细旦、超细旦聚酯长丝及其织物已成为化纤纺织行业发展的新热点。

2）舒适性纤维　服装的穿着舒适性要求服装具有干爽、透气、保暖的效果。近年来，随着人们对穿着舒适性要求的不断提高，服装面料的高科技含量也越来越高，时尚流行舞台吹起了运动休闲风，人们选择运动服不只是要穿得好看，更重要的是要有舒适感，所以对服装面料的吸湿排汗性能提出了更高的要求。相对于化学纤维来说，天然纤维具有较好的亲水性能和自然的形态结构，因而有较好的舒适性。但是天然纤维也有其缺陷，例如当人体排汗量较大时，衣服就会紧贴身体，给人体造成一种湿冷的感觉，这主要是汗液不能及时排出的缘故。从导湿性能方面来看，化学纤维要比天然纤维有优势。在考虑纤维的舒适性时，一定要将它的吸湿和排汗性综合起来考虑。所谓的吸湿排汗纤维是指利用纤维表面微细沟槽所产生的毛细现象使汗水经芯吸、扩散、传输等作用，迅速迁移至织物的表面并发散，这种纤维具有“芯吸效应”，有时也被称为可呼吸纤维。普通聚酯长丝由于其本身的外观形态结构和疏水特性，不具备吸湿排汗的功能，限制了它在高档服装领域的应用。

通过化学改性方法，将聚酯纤维的的表面引入一些亲水基团，例如羧基、酰胺基、羟基、氨基等，增加与皮肤的亲和性。这方面的例子有，日本东洋纺织公司的“Ekslive”，它是通过聚合方法把一种聚丙烯酸酯粉末，利用化学键接的方式连接到聚酯纤维上，改善织物的饱和吸水性。日本 Komatsu Serien 公司将蚕丝蛋白质接枝于聚酯纤维表面来改变它的吸湿排汗性。此外，日本帝人公司也开发了一种名为“Wellkey·Ma”的吸湿性纤维，它是将一种高吸湿性丝蛋白涂在吸水性纤维上，此种纤维比吸水性纤维更具有吸汗快干的效果，且有极佳的干爽感。

通过物理方法改变纤维的形态结构，例如改变喷丝孔形状对于提高纤维的导湿性是简单、直观和行之有效的方法。导湿性提高主要是由于在异形纤维的纵向产生了许多沟槽，纤维通过这些沟槽的芯吸效应起到吸湿排汗的功效。日本东洋纺织公司开发的一种 Y 形截面的聚酯长丝称作“Triactor”，其吸水性和吸湿性可以与天然纤维相媲美。美国杜邦公司生产的“Coolmax”聚酯长丝，横截面为独特的扁十字形，纤维表面在纵向形成四个槽，表面积比圆形断面纤维多出 20%，其排汗功能优于其他同类纤维。台湾中兴纺织股份有限公司生产的“Coolplus”同样具有 Y 形和十字形截面。

将化学方法和物理方法结合起来使用也许会获得更佳的效果。该方法是将聚酯及其他亲水性聚合物进行复合纺丝，制成具有皮芯复合形式的异形截面纤维。通常亲水性材料作为复合纤维的芯层，异形截面的聚酯作为复合纤维的皮层，亲水性材料以聚醚改性聚酯和亲水改性聚酰胺为主，两种组分分别起到了亲水吸湿和导湿的作用，使得该种复合纤维具有吸湿、导湿的双重功能，达到吸湿排汗的目的。德国 BASF 公司专利报道了利用异型喷丝孔复合纺丝制备的吸湿排汗性 PET/PA 复合纤维。

杜邦的 Coolmax、台湾远纺的 Topcool、台湾豪杰的 Technofine、中兴纺织的 Coolplus 等吸湿排汗纤维，都已有较大的产能。相比而言，中国内地的吸湿排汗纤维开发无论在时间还是技术上都存在一定的差距，目前也未见有对吸湿排汗纤维生产较为系统的研究开发报道。

吸湿排汗聚酯织物主要用于运动服、休闲服、内衣、旅游服、外套及袜类产品等，甚至可用于土工布，具有广阔的应用前景。

虽然在中国也有类似的吸湿排汗纤维生产厂家，市场上有标注为吸湿排汗纤维的产品销售，但由于缺乏对产品性能的规范标准，加之产品的吸湿排汗性能不够理想，在国际市场上缺乏竞争力。

3）功能性聚酯长丝　将除具备常规聚酯纤维的性能以外，还具备一些特殊性能的聚酯纤维称为功能性聚酯纤维。目前已开发成功的功能性聚酯长丝纤维有远红外纤维、抗紫外线纤维、阻燃纤维、抗菌防臭纤维、芳香纤维等。

聚酯纤维的抗菌防臭加工（也称卫生加工）是通过在纺丝过程中加入抗菌剂或通过对纤维及其织物进行整理，使纤维及其织物具有抗菌性，能够杀死细菌或抑制其繁殖生长，从而消除产生异味的根源。抗菌防臭加工可提高合成纤维服装的穿着舒适性。在日本，在此方面的研究成果已取得了很大的进展，抗菌防臭产品已拓展至运动服、地毯、医疗用品等领域。从长远看，聚酯纤维的抗菌防臭加工将会与其他功能性整理或改性方法结合生产出具有多功能的纤维，从而开发出具有高附加价值的产品。

远红外纤维是通过在聚酯纺丝成形过程中加入少量陶瓷粉作为添加剂与聚合物共混纺丝，制成的纤维温升效果可达 2～4℃，并能发射波长为 4～14 μm 的红外线，能激活人体表面细胞和促进人体皮肤表面的微血管的血液循环，并具有抗菌防臭、保暖保健等功能的新型纤维。这类聚酯长丝主要用于制作内衣。

抗紫外线聚酯长丝纤维是在聚酯的纺丝过程中加入能吸收、反射、散射紫外线的添加剂，得到的纤维具有抗紫外线效果好、耐洗、耐久性好的特点。用抗紫外线聚酯长丝制成的服装能极大地减少阳光中紫外线对人体皮肤的伤害，预防皮炎和皮肤癌的产生。由于环境污染，大气层中的臭氧层破坏日趋严重，人们所受到紫外线伤害的可能性增大，皮肤疾病的患病率可能会急剧增加，因此，具有抗紫外线功能的聚酯长丝的研究与开发在今后将会受到更大的重视。

聚酯纤维的极限氧指数为 20～22。虽然与棉相比是比较难燃的，但聚酯纤维一经引燃后，会持续不断地燃烧下去，并且在燃烧过程中纤维熔融收缩而产生高温熔滴，很容易引起灼伤。因此，聚酯纤维产生的火灾对人类的危害性很大。阻燃是聚酯长丝较为古老的课题，尤其是从 20 世纪 60 年代起，许多国家相继制定了纺织物的阻燃标准和消防法规，对

聚酯的阻燃机理研究和产品开发引起了各大厂商的广泛关注。经过40多年的发展，聚酯的阻燃技术已比较成熟，已经有许多商业化的阻燃涤纶，如日本东洋纺织公司的Heim、美国杜邦公司的Dacro-900F、意大利Snia Viscosa公司的Wister FR和德国赫司特公司的Trevira CS等。在中国，对聚酯长丝的阻燃研究也进行了相当长的时间，并取得了不少进展。阻燃聚酯纤维按阻燃剂的引入方式，分为共聚阻燃改性、共混阻燃改性、复合纺丝阻燃改性、阻燃剂接枝阻燃改性和织物后整理阻燃改性。其中共聚和共混阻燃改性是主要的方法。聚酯纤维所用的阻燃剂有卤系和磷系阻燃剂。卤系，尤其是含氯和溴的化合物的阻燃效果好，且已被广泛地使用。但由于含氯、溴的阻燃材料在燃烧时会释放出大量的卤化氢有害气体，直接危害人身安全，因此受到消防和环保方面的挑战。近年来世界范围内的立法和市场要求以促使阻燃剂向低烟、无卤、无毒的趋势发展。磷系阻燃剂通过固相的成碳和质量保留机理及其部分气相阻隔机理，不仅降低了材料的热释放速率，而且也降低了有害气体及烟的释放量。目前工业上生产的磷系阻燃聚酯纤维有德国的Trvira CS和日本的HeimGH。

芳香能给人们带来愉悦的享受。利用各种香料可以制得不同香型的聚酯长丝，如森林香、花香、果香等。芳香型聚酯长丝可以通过：把香料或芳香微胶囊与切片进行共混纺丝；采用复合纺丝，将香料包覆在芯层内；将可吸附香料的物质与切片一起进行共混纺丝，成形后再浸入香料中赋香等方法得到芳香型纤维或服装，该类服装已有销售。

(2) 聚酯长丝在装饰方面的应用

聚酯长丝广泛用于装饰织物的生产，用于沙发布、家具布、窗帘布、窗纱布、贴墙布、地毯、雨披、伞布和汽车内部装饰布等。与发达国家相比，我国聚酯长丝在装饰领域应用的水平较低，1999年仅占聚酯长丝用量的20%，而美国为37%。因此，在品种和应用范围上还需要大力开发。近年来由于汽车行业在中国的崛起，对汽车装饰用布的需求量急剧增加，促进了汽车装饰用布的生产和开发。例如盐城化纤厂吸收和消化杜邦公司的Taslan技术，成功开发出混色细旦聚酯760 dtex/384f空气变形丝汽车内装饰面料，其质量接近杜邦公司的同类产品，已经在国产汽车上获得广泛应用。

(3) 聚酯长丝在工业上的应用

聚酯工业长丝是产业用纺织品的重要原料之一，由于具有强度高、较好的化学稳定性、耐磨、耐腐蚀等优良特性而被广泛应用于子午线轮胎的帘子线（布）、橡胶制品的骨架材料、矿用输送带、车用安全带、三角带、高压消防水龙带、吊装带、聚氯乙烯复合材料、土工织物等领域。

据统计，2000年全球聚酯工业长丝产量已达1 134kt，相当于1995年的1.4倍，2005年达到1 440kt，比2000年增长27%。表3.5-27列出了全世界聚酯工业丝和锦纶工业丝的产量。

表3.5-27 世界主要工业丝的产量 kt

工业丝	产量		
	1995年	2000年	2005年
聚酯工业丝	831	1 134	1 440
锦纶工业丝	898	1 011	1 146

目前全球工业用聚酯长丝的生产厂商主要集中在北美、西欧、日本、韩国等发达国家和地区，中国的聚酯工业长丝生产发展较晚，20世纪90年代初才相继从国外引进约十条生产线。随着我国产业结构的宏观调控，尤其是汽车工业以及公路交通事业突飞猛进的发展，聚酯工业长丝作为主要产业用纺织材料其市场需求量逐年上升。目前全国有聚酯工业长丝生产企业十余家，生产能力约为70kt/a，平均生产规模仅为2 000t/a左右，远低于国外30kt/a的平均生产规模。且国产聚酯工业长丝的生产成本高、质量参差不齐、品种单一，很难与国外的产品相竞争。据最近报道，国内生产规模最大、最先进的聚酯工业长丝装置于2003年9月在浙江海利得新材料股份有限公司建成投产。该装置拥有5条自动流水生产线，共投资2.5亿元人民币，全套设备和软件从日本东丽公司引进，年产聚酯工业产丝15kt。表3.5-28为全国聚酯工业长丝生产企业一览表。

表3.5-28 我国聚酯工业长丝生产企业一览表

企业名称	生产规模/t·a⁻¹		生产技术
	标准型	高模低收缩型	
广东开平霍尼韦尔公司	6 000	5 000	联信技术
江苏无锡太极集团	11 000		波洛尼技术
上海石化股份公司涤纶部	9 000	2 600	东丽技术
宁夏银川涤纶厂	2 500		卡尔 菲修技术
浙江海利得新材料股份有限公司	15 000		东丽技术
吉林四平化纤厂	2 500		波洛尼技术
河南方城化纤厂	3 000		国产设备，低速二步法
辽宁抚顺化纤厂	2 500		波洛尼技术
湖北襄樊化纤厂	2 500		
山东枣庄化纤厂	2 500		波洛尼技术
其他	2 000		国产设备，低速二步法
合计	58 500	7 600	

注：统计截止于2003年9月。

现有聚酯工业长丝的主要用途如下。

1) 轮胎帘子布　标准型（普通型）聚酯工业长丝，又称为高强低伸系列。其重要特点是强力高，伸长低，热收缩率偏高，用它制成的帘子布具有强力高、定负荷伸长小等特点。但由于其干热收缩率偏高，因此，用此类帘子布制胎时，帘布接头处“凹”现象明显，硫化后须经过充气定形，且只能采用常温硫化，硫化时间长，废胎率高，生产效率低，制成轮胎的级别低，不能达到高性能子午轮胎的要求。标准型聚酯工业长丝的常见品种和性能见表3.5-29。

表3.5-29 标准型聚酯工业长丝的常见品种和性能

品种规格	强度/cN·dtex⁻¹	伸度/%	干热收缩率/%	定负荷伸长/%
1111dtex/192～240f	7.9～8.2	12.0～13.0	8.0～12.0	5.5～7.0
1667dtex/192～360f	7.9～8.2	12.0～13.0	8.0～12.0	5.5～7.0

近年来，以高模低收缩型（HMLS）聚酯工业长丝作为子午轮胎帘子线的布骨架材料已得到广泛认同，它具有模量高、伸长小、热稳定性好的优势，无论在原料成本、加工工艺，还是在轮胎制成率和轮胎性能方面均优于普通聚酯工业丝。高模低收缩型子午轮胎普及率在北美、日本大于85%，欧洲为100%。国内仅有极少数厂家小批量试制高模低收缩型聚酯工业长丝，尚未形成规模生产，国内市场的需求主要还是依靠进口来满足。

2) 输送带、传送带、胶管　以聚酯工业长丝作主要骨架材料的输送带具有强力高、带体薄、屈挠性与成槽性好等

优点。煤炭行业大多采用以聚酯工业丝为带芯的输送带，是高强低伸型工业丝的应用大户。用于输送带的聚酯工业长丝的品种和性能见表3.5-30。输送带分为两类：一类是橡胶输送带；另一类是PVC整芯带。橡胶输送带是采用标准型聚酯工业长丝为经纱，锦纶-66或锦纶-6为纬纱，织成涤锦帆布后，进行二浴浸胶处理，经压延、硫化最终成为橡胶输送带。PVC整芯带是采用标准型聚酯工业长丝与棉纱混捻作为经纱，低收缩型工业丝和棉纱混捻作为纬纱，织成整芯带，然后进行PVC浸胶，经外层塑化处理最终成为PVC整芯带。

表3.5-30 用于输送带的聚酯工业长丝的品种和性能

品种规格	强度 /cN·dtex^{-1}	伸度/%	干热收缩率/%	定负荷伸长/%
1111dtex/192~240f	>0.9	12.0~13.0	8.0~12.0	≤8.0
1667dtex/192~360f	>0.9	12.0~13.0	8.0~12.0	≤8.0
1111dtex/192~240f（LS）	>0.5	20.0~21.0	≤4.0	10.0~12.0
1667dtex/192~360f（LS）	>0.4	20.0~21.0	≤4.0	10.0~12.0

三角传送带是普通聚酯工业长丝经初捻、复捻、浸胶处理后制成的线绳，其强力和初始模量高，屈挠疲劳性能良好。在发达国家，三角传送带的骨架材料已全部采用聚酯工业长丝。近年来，随着国内涤纶工业丝产量的增加以及浸胶工艺的完善，聚酯线绳市场的发展也十分迅猛。用于三角传送带的聚酯工业长丝的品种见表3.5-31。

表3.5-31 用于三角传送带的聚酯工业长丝的品种

品种规格	强度 /cN·dtex^{-1}	伸度/%	干热收缩率/%	定负荷伸长/%
1111 dtex/192~240	>8.0	约16.0	8.0~12.0	5.5~8.0
1444 dtex/192~288	>7.9	约16.0	8.0~12.0	5.5~8.0
1667 dtex/192~360	>7.9	约16.0	8.0~12.0	5.5~8.0

胶管用线绳采用普通聚酯工业长丝经加捻、定形（或浸胶）制成，其强力高、尺寸稳定性好、化学稳定性好，是编织胶管和缠绕胶管最为理想的骨架材料。用于普通胶管的聚酯工业长丝的品种及规格见表3.5-32。

表3.5-32 用于普通胶管的聚酯工业长丝的品种及性能

品种规格	强度 /cN·dtex^{-1}	伸度/%	干热收缩率/%	定负荷伸长/%
555 dtex/96~120f（LS）	>0.5	20~21.0	<4.0	10~12
1111 dtex/192~240f(LS)	>0.5	17.0~18.0	<6.0	8.0~9.0
1667 dtex/192~288（LS）	>0.5	17.0~18.0	<6.0	8.0~9.0
930 dtex/192~240f（LS）	>0.5	20~21.0	<4.0	10~12
1111 dtex/192~240f	>1.0	13.5~14.5	8.0~12.0	5.5~6.5
1667 dtex/192~288f	>1.0	13.5~14.5	8.0~12.0	5.5~6.5

3）车用安全带 在普通高强低伸工业丝的基础上改性，提高其耐磨性，使其可以用于汽车安全带的生产。该丝织制的车用安全带具有挺括、耐磨、牢固、耐用的特点。一些国产的聚酯工业长丝可替代进口工业丝用作轿车安全带的专用丝。

4）土工织物用粗旦聚酯工业长丝 土工织物被广泛推广应用于公路、铁路、桥梁、隧道、园艺及农业、水利工程、运动设施等基础设施建设领域。其中1650~3300 dtex粗旦聚酯工业长丝具有高伸长率、高抗拉强度、高刺破强度、高抗撕裂强度、避水、耐腐蚀性等优良特性，其土工织物可替代传统的钢筋基材，广泛应用于高速公路的路基格栅。

5）疏水性聚酯工业长丝 以高强低收缩涤纶工业丝织物为骨架材料，经过聚氯乙烯涂层处理，制作的疏水性篷盖材料适用于柔性体广告灯箱、充气结构、建筑篷盖织物等。该类疏水型篷盖材料具有自重轻、耐用、美观大方以及较高的剥离强度和抗撕裂强度等良好性能，其市场潜力较大。

编写：徐建军（四川大学）

第 6 章　聚酰胺纤维

表 3.6-1 列出了聚酰胺纤维的主要品种。

表 3.6-1　聚酰胺纤维的主要品种

纤维名称	单体或原料	分子结构	国内简称
聚酰胺 4	丁内酰胺	$\left[NH(CH_2)_3CO \right]_n$	尼龙-4
聚酰胺 6	己内酰胺	$\left[NH(CH_2)_5CO \right]_n$	尼龙-6
聚酰胺 7	7-氨基康酸	$\left[NH(CH_2)_6CO \right]_n$	尼龙-7
聚酰胺 8	辛内酰胺	$\left[NH(CH_2)_7CO \right]_n$	尼龙-8
聚酰胺 9	9-氨基壬酸	$\left[NH(CH_2)_8CO \right]_n$	尼龙-9
聚酰胺 11	11-氨基十一酸	$\left[NH(CH_2)_{10}CO \right]_n$	尼龙-11
聚酰胺 12	十二内酰胺	$\left[NH(CH_2)_{11}CO \right]_n$	尼龙-12
聚酰胺 66	己二胺和己二酸	$\left[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO \right]_n$	尼龙-66
聚酰胺 46	丁二胺和己二酸	$\left[NH(CH_2)_4NHCO(CH_2)_4CO \right]_n$-	尼龙-46
聚酰胺 610	己二胺和癸二酸	$\left[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO \right]_n$	尼龙-610
聚酰胺 1010	癸二胺和癸二酸	$\left[NH(CH_2)_{10}NHCO(CH_2)_8CO \right]_n$	尼龙-1010
聚酰胺 6T	己二胺和对苯二甲酸	$\left[NH(CH_2)_6NHCO-C_6H_4-CO \right]_n$	尼龙-6T
MXD 6	间苯二甲胺和己二酸	$\left[NHCH_2-C_6H_4-CH_2NHCO(CH_2)_4CO \right]_n$	MXD 6
凯纳（Qiana）（PACM－12）	二（4－氨基环己基）甲烷和十二二酸	$\left[NH-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-NHCO(CH_2)_{10}CO \right]_n$	
聚酰胺 612	己二胺和十二二酸	$\left[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_{10}CO \right]_n$	锦纶 612

1　聚酰胺 6

1.1　结构与性能

1.1.1　结构

学名：聚己内酰胺

俗称：尼龙-6

英文名称：Polycaprolactam，nylon 6（PA6）。

（1）分子结构

聚酰胺 6 的结构式为：

$$\left[NH(CH_2)_5CO \right]_n \qquad (3.6\text{-}1)$$

PA6 的分子是由许多重复结构单元（即链节通过酰胺键  ）连接起来的线型长链分子，在晶体中呈完全伸展的平面锯齿形构型。其链节结构为—NH（CH_2）$_5$CO—。

通常纺制纤维用的 PA6 的数均分子量为 14 000 ~ 20 000

左右，而表征分子量分布宽窄的多分散指数 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2$。

(2) 超分子结构

X 射线衍射分析表明，线型聚酰胺在固态时只是部分结晶的，结晶度通常在 50% 以下。与其他聚酰胺比较，聚己内酰胺的晶态结构很复杂，其晶体可能有以下几种类型的变体：γ 型、β 型、α 型（见图 3.6-1）。其结晶数据见表 3.6-2。聚己内酰胺中存在的各种晶体结构在加工过程中可以发生进一步的变化。

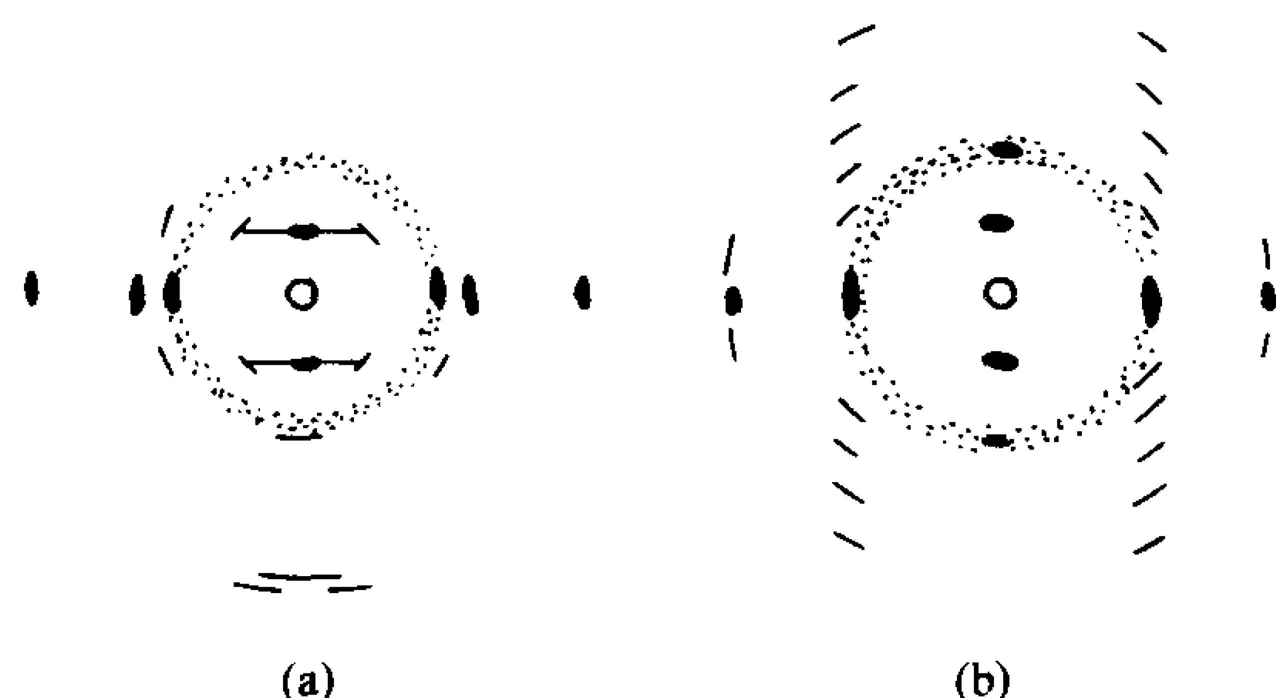


图 3.6-1　聚己内酰胺 α 型（a）和 γ 型（b）晶体的 X 射线衍射图（垂直于纤维轴）

表 3.6-2　聚己内酰胺的结晶数据

晶型	晶系	晶胞参数				晶胞中的单体单元数	结晶密度 /(g/cm³)
		a/nm	b/nm	c/nm	交角/(°)		
α	单斜	0.966	0.832	1.72①	γ = 65	8	1.21
α	单斜	0.945	0.802	1.708①	γ = 68	8	1.241
α	单斜	0.481	0.171①	0.761	β = 79.5	4	1.21
α	单斜	0.956	1.724①	0.801	β = 67.5	8	1.24
α	单斜	0.965	1.72①	0.811	β = 66.3	8	1.208
γ	斜方	0.478	1.682①	0.824	β = 120	4	1.131
γ	单斜	0.935	1.660①	0.481		4	1.165
γ	六方	0.479	0.479	1.67①		2	1.13
γ	斜方	0.482	0.782	1.670①		4	1.19
γ	单斜	0.933	1.69①	0.478	β = 121	4	1.16
β	斜方	0.478	1.63①	0.824		4	1.17
β	六方	0.48	0.48	0.86①		1	1.10

① 纤维周期。

α 型晶体是最稳定的形式，在几种晶体结构中密度最高。各研究者得出的 α 型晶体的晶格常数不尽相同，霍尔姆斯和班得出的数据如下：$a=0.956$ nm，$b=1.724$ nm，$c=0.801$ nm，$\beta=67°30'$。每个晶胞中的单体单元数为 8，晶体密度为 1.233 g/cm³。在 α 型晶体中，聚己内酰胺分子具有完全伸展的平面锯齿形构象，并集合成本质上在同一平面内的氢键薄片，相邻分子链的方向是逆平行的，用这种方式排列可生成无应变的氢键。

γ 型结晶其相邻分子链是平行的，只可能生成一半氢键（见图 3.6-2），故其结晶不稳定。这种晶型的酰胺基平面和亚甲基的锯齿面不在同一平面上，其分子链比 α 型结晶略有收缩。

由于 γ 型和 β 型晶体不稳定，通过对样品进行不同的处理（如在空气或水中拉伸或加热），这种不稳定的结构有转变成 α 型晶体结构的趋势。

根据 Illers 等的研究报道，将聚己内酰胺熔体骤冷后，在低于 130℃的温度下热处理时，只形成 γ 型结晶；若继续升高温度，可出现 γ 型和 α 型两种晶型共存；而在 210℃以上进行热处理时，则只形成 α 型结晶。通常聚合所得的聚己内酰胺经熔融、成形、冷却固化后，在高温下易形成 α 型结晶，但 α 型结晶经碘处理后，则可转化为 γ 型结晶。

以上 α 型和 γ 型两种晶型可通过红外吸收光谱和 X 射线衍射法加以区别。如图 3.6-3 所示，在聚己内酰胺的红外吸收光谱中，928 cm⁻¹ 及 977cm⁻¹ 分别为 α 型和 γ 型两种晶型的特征吸收峰。测定其吸光度之比，可定量求出两者的共存比率。图 3.6-4 所示为聚己内酰胺的 X 射线衍射图。其中在 $2\theta=24°$ 及 20°处的衍射峰为 α 型结晶，而 $2\theta=21°$ 的衍射峰则与 γ

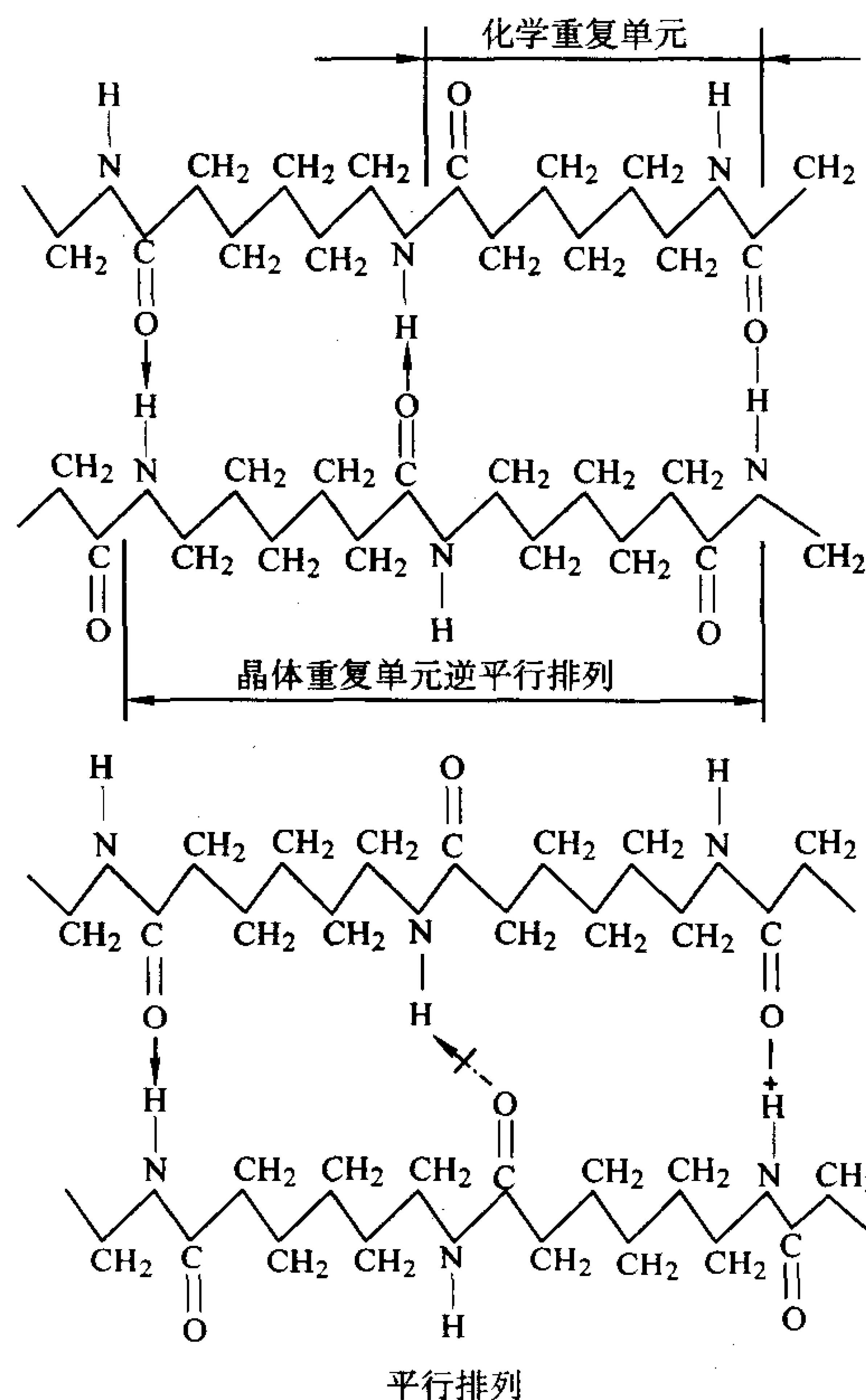


图 3.6-2　晶体中聚己内酰胺分子链的排列示意图

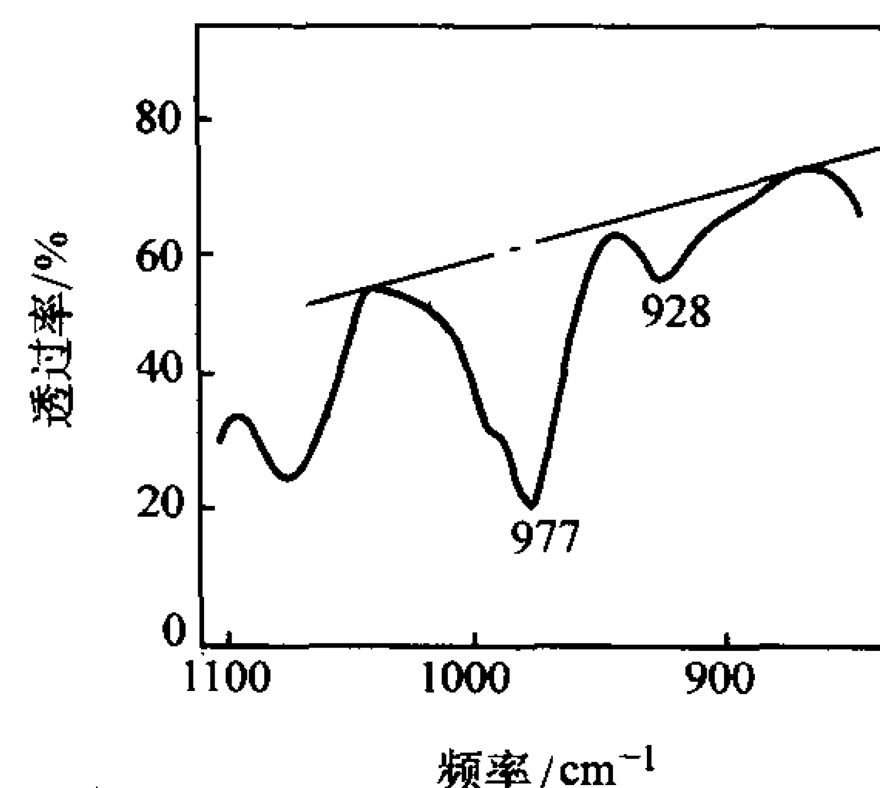


图 3.6-3　聚己内酰胺红外吸收光谱图

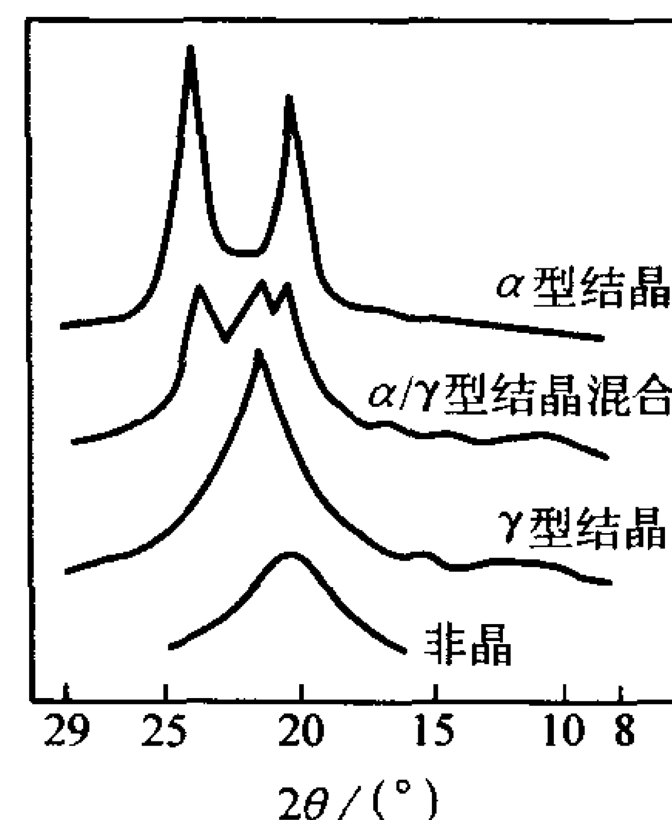


图 3.6-4　聚己内酰胺的 X 射线衍射图

型结晶相对应。PA6 纤维的超分子结构特征见表 3.6-3。

表 3.6-3　PA6 纤维的超分子结构特征

密度 /g·cm^{-3}	结晶度 /%	最大结晶速率/s^{-1}	双折射 /10^3	晶粒尺寸 /nm	长周期 /nm	无定形尺寸 /nm
1.14	23	0.14	62	6.0	10.0	4.0

1.1.2　性能

（1）聚酰胺 6 的物理性能

1）密度　PA6 的密度随着内部结构和制造条件不同而有差异，不同晶型晶态密度的数值不同，测定方法不同，结果也不一致。据洛尔丹报道，根据 X 射线的数据计算得到下列数值：α 型晶体的密度计算值为 1.230 g/cm^3，β 型晶体为 1.150 g/cm^3，γ 型晶体为 1.159 g/cm^3；无定形区的密度为 1.084 g/cm^3。通常聚己内酰胺是部分结晶的，因此测得的密度在 1.12～1.14 g/cm^3 之间。

2）熔点　使用的测定方法不同，所得的熔点数值不同。按照 ASTM D789—66 方法进行 Fisher-Johns 测试时，得到 PA6 的熔点为 220℃，熔融范围为 218～226℃；用毛细管法可测得熔点为 219℃，熔融范围为 214～223℃；Kofler 逐步加热法（按照 ASTM D2117-64）测得的熔点为 221℃，熔融范围为 214～230℃；X 射线法测得的熔点为 206℃。通过差热分析法，测得 PA6 开始熔融的温度为 220℃，峰值为 224℃，结束温度为 226℃。目前一般采用差示扫描量热法（DSC）来测定聚合物的熔点，如图 3.6-5 所示的吸热峰温度即为熔点。采用 DSC 测定 PA6 的熔点时经常观察到多重峰现象。根据 Weigel 等的研究报道，PA6 最多可出现 5 个吸热峰，其中有两对峰分别与 α 型和 γ 型结晶的熔融峰相对应。

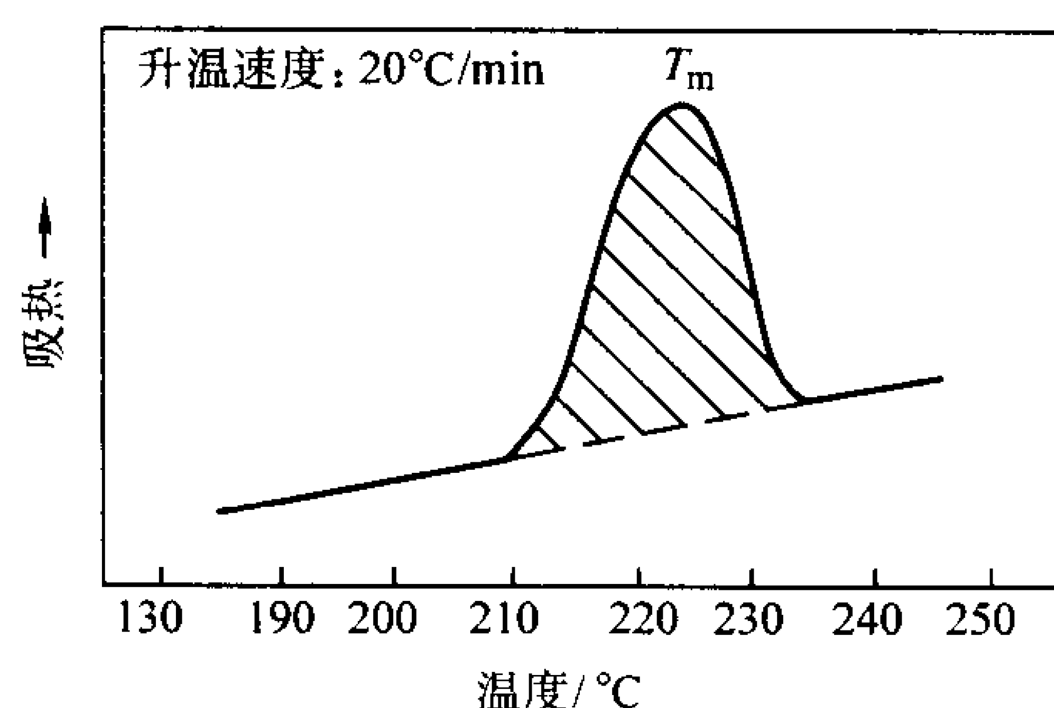


图 3.6-5　聚己内酰胺的 DSC 熔融峰

3）玻璃化转变温度　聚酰胺 6 的玻璃化转变温度与测定方法和测定条件有关。目前，常通过 DSC 和黏弹性的损耗峰 tanδ 来分析。当 PA6 绝对干时，用黏弹性的损耗峰 tanδ 分析得到其玻璃化转变温度为 75.65℃，而用 DSC 法测得的为 48℃。因为水是聚酰胺的塑化剂，故随着聚合物的吸湿，玻璃化转变温度有所下降。如图 3.6-6 所示。

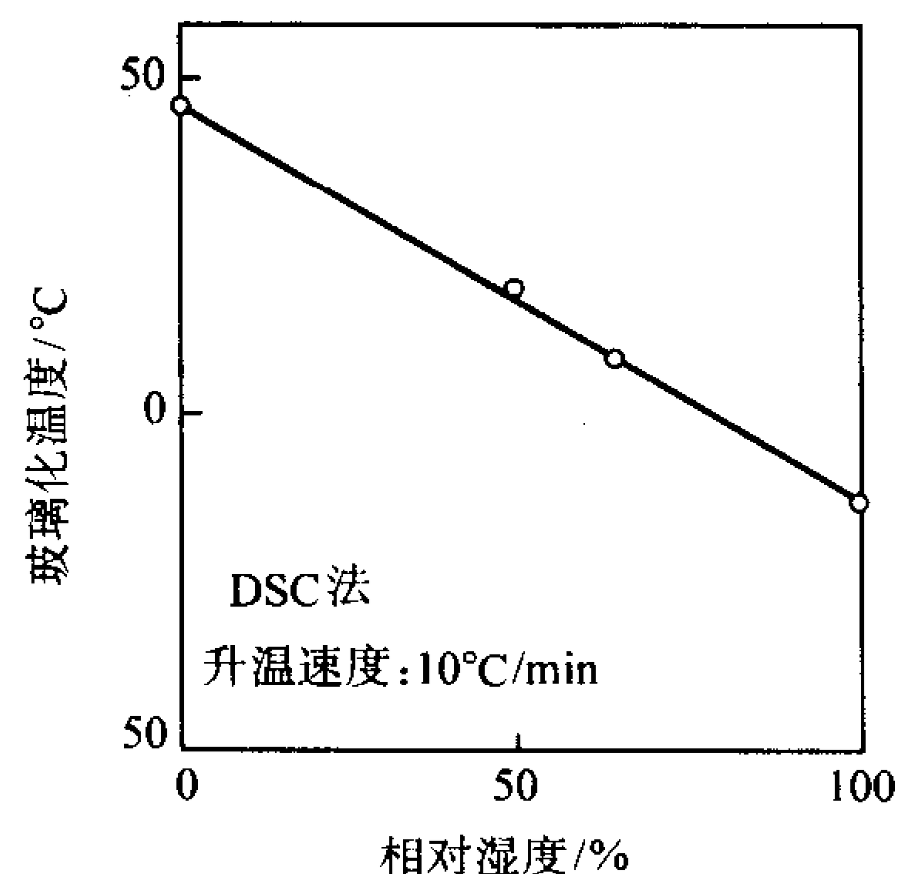


图 3.6-6　聚酰胺 6 的玻璃化温度与相对湿度的关系

4）动态黏弹性　典型的 PA6 动态黏弹谱如图 3.6-7 所示。从损耗角正切（tanδ）的温度曲线可以看出三个分散峰。其中 60℃附近的 α 分散峰来源于 PA6 非晶区中的分子链段的运动，它与玻璃化转变温度相对应。－40℃附近的 β 分散峰是基于非晶区中分子链上氢键结合较弱的氨基运动。此外，－120℃附近的 γ 分散峰则与亚甲基链的局部运动相对应。PA6 的 α 分散峰温度也与玻璃化转变温度一样，受吸湿量影响，随着吸湿量的增加而向低温方向偏移，如图 3.6-8 所示。

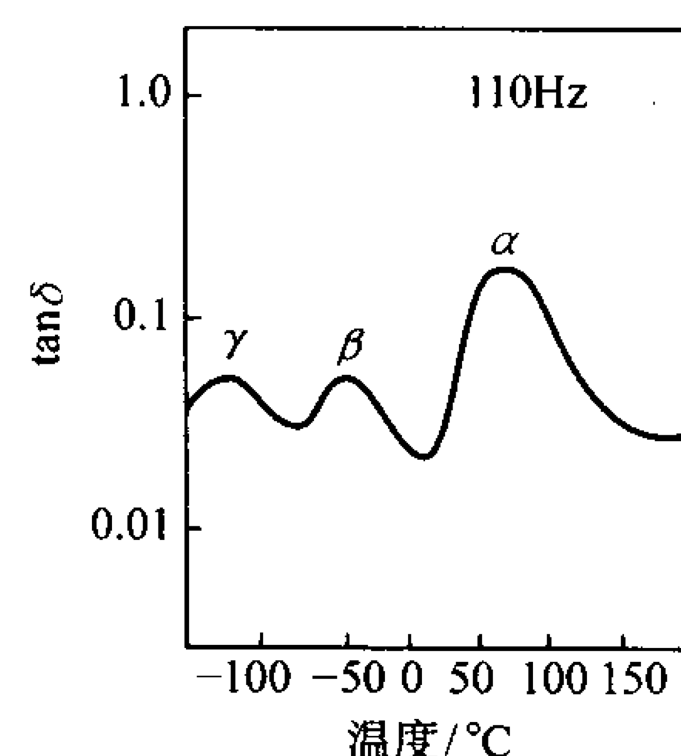


图 3.6-7　聚己内酰胺的动态黏弹谱

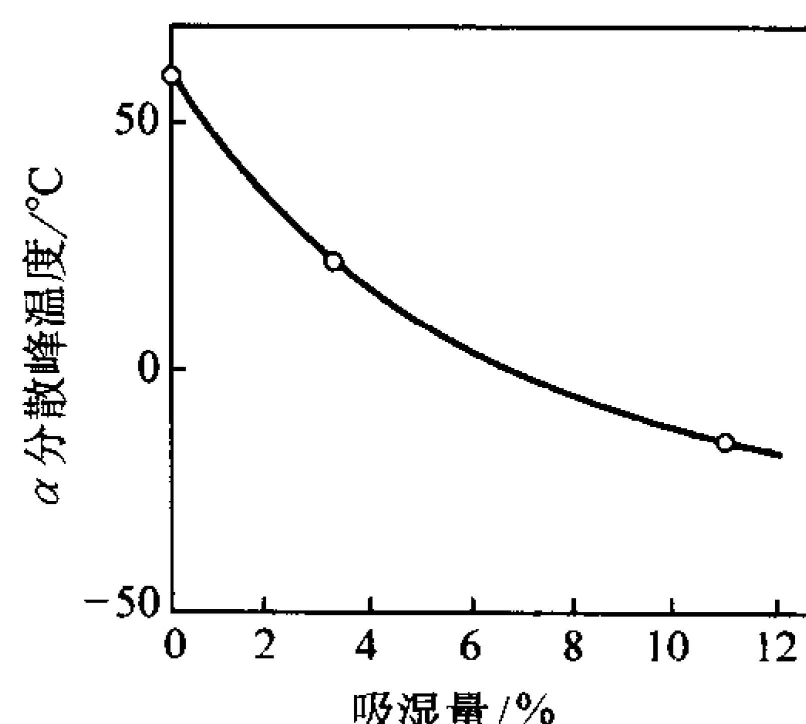


图 3.6-8　聚己内酰胺的 α 分散峰温度与吸湿量的关系

5）熔体黏度　PA6 的熔体黏度随数均分子量增大而增大，在恒定温度下，存在关系式为：

$$\lg\eta = A + C\lg\overline{M}_n \tag{3.6-2}$$

式中，η 为熔体黏度，dPa·s；$\overline{M}_n$ 为数均分子量；A、C 为常数。

PA6 的熔体黏度也依赖于温度、单体含量等因素，由于低聚物与高聚物之间存在着与温度有关的平衡，因此情况较复杂。如图 3.6-9 所示为 PA6 水萃取物含量（低聚物）与熔体黏度的关系。

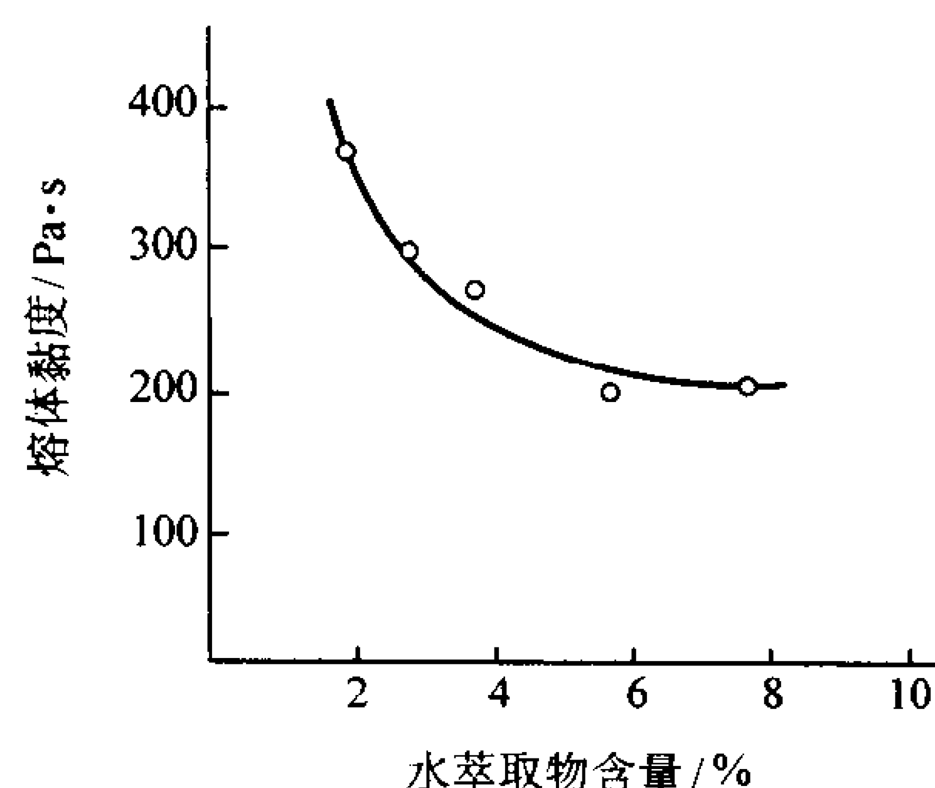


图 3.6-9　聚己内酰胺熔体黏度与水萃取物含量的关系

由图 3.6-9 可知，如果试图用熔体黏度的测量结果来判断 PA6 的可加工性，除测量温度要相同以外，还必须在低聚物含量和含水量相同的情况下，才能得到可用的数据。

(2) 聚酰胺6纤维的主要性能

1) 断裂强度 聚酰胺6纤维因为结晶度、取向度以及分子间作用力较大，所以强度也比较高。一般纺织用聚酰胺6长丝的断裂强度为4.4~5.7cN/dtex，作为特殊用途的聚酰胺强力丝的断裂强度达6.2~8.4cN/dtex，甚至更高。聚酰胺6纤维的吸湿率较低，其湿态强度约为干态的85%~90%。

2) 断裂伸长 聚酰胺6纤维的断裂伸长随品种而异，强力丝的断裂伸长要低一些，约为20%~30%，普通长丝为25%~40%，聚酰胺6短纤维要高一些，约为40%~50%。通常湿态时的断裂伸长较干态高3%~5%左右。

3) 初始模量 聚酰胺6纤维的初始模量比其他大多数纤维都低，因此聚酰胺6纤维在使用过程中容易变形。在同样条件下，聚酰胺66纤维的初始模量较聚酰胺6稍高一些，接近于羊毛和聚丙烯腈纤维。

4) 回弹率 聚酰胺6纤维的回弹性极好，如聚酰胺6长丝在伸长10%的情况下，回弹率为99%。

5) 耐多次变形性或耐疲劳性 由于聚酰胺6纤维的弹性好，因此它的打结强度和耐多次变形性很好。普通聚酰胺6长丝的打结强度为断裂强度的80%~90%，较其他纤维高。聚酰胺6纤维耐多次变形性近于涤纶，而高于其他所有的化学纤维和天然纤维，因此聚酰胺纤维是制作轮胎帘子线较好的纤维材料之一。例如，在同样试验条件下，聚酰胺纤维耐多次变形性比棉纤维高7~8倍，比黏胶纤维高几十倍。

6) 耐磨性 聚酰胺纤维是所有纺织纤维中耐磨性最好的纤维。其耐磨性为棉花的10倍，羊毛的20倍，黏胶纤维的50倍。以上数据是单根纤维测定的结果，不能推广到织物。在不同的使用条件下，纤维耐磨性的次序也有所不同，而不是恒定的。

7) 吸湿性 聚酰胺6纤维的吸湿性比天然纤维和人造纤维都低，但在合成纤维中，除维纶外，它的吸湿性是较高的。聚酰胺6纤维中由于存在单体和低分子量物质，吸湿性略高于聚酰胺66纤维。

8) 密度 聚酰胺6纤维的密度较小，在所有纤维中，其密度仅高于聚丙烯和聚乙烯纤维。

9) 染色性 聚酰胺纤维的染色性虽然不及天然纤维和人造纤维，但在合成纤维中是较容易染色的。一般可用酸性染料、分散染料及其他染料染色。

10) 光学性质 聚酰胺6纤维具有光学各向异性，有双折射现象。双折射数值随拉伸比变化很大，充分拉伸后，聚酰胺6纤维的纵向折射率约为1.580，横向折射率约为1.530。聚酰胺纤维的表面光泽度较高，通常在纺丝前需添加消光剂TiO_2进行消光。

11) 耐光性 聚酰胺6纤维的耐光性较差，在长时间的日光和紫外线照射下，强度下降，着色发黄，通常在纤维中加入耐光剂，可以改善耐光性能。

12) 耐热性 聚酰胺6纤维的耐热性能不够好，在150℃下，经历5h即变黄，强度和伸长度显著下降，收缩率增加。但在熔纺合成纤维中，其耐热性较聚烯烃纤维好得多，仅次于涤纶。通常，聚酰胺6纤维的安全使用温度为93℃。近年来，在聚酰胺6聚合时加入热稳定剂，可改善其耐热性能。聚酰胺纤维具有良好的耐低温性能，即使在-70℃下，其回弹性变化也不大。

13) 电性能 聚酰胺纤维的直流电导率很低，在加工过程中容易因摩擦而产生静电。其电导率随吸湿率增加而增加，并随湿度增加而按指数函数规律增加。因此，在纤维加工过程中，进行给湿处理，可减少静电效应。

14) 耐微生物作用 聚酰胺纤维耐微生物作用的能力较好，在水或碱中，耐微生物作用的能力仅次于聚氯乙烯纤维，但含有油剂或上浆剂的聚酰胺纤维，其耐微生物作用的能力降低。

15) 化学性能 聚酰胺纤维耐碱性、耐还原剂作用的能力很好，但耐酸性和耐氧化剂作用的能力较差。

表3.6-4列出了PA6纤维的主要性能。

表3.6-4 PA6纤维主要性能

项目		品种		
		长丝		短纤维
		普通	高强力	
断裂强度/cN·dtex⁻¹	干	4.4~5.7	5.7~7.7	4.2~5.7
	湿	3.7~5.2	5.2~6.5	3.7~5.2
相对湿强度/%		85~90	85~90	80~90
相对环扣强度/%		75~95	70~90	65~85
相对结节强度/%		80~90	70~80	
断裂伸长度/%		30~46	15~20	40~70
断裂伸长度(湿态)/%		30~50	15~20	40~70
弹性/%		伸长8%时,100	伸长4%时,100	伸长8%时,100
相对密度		1.14~1.15		
吸湿率(相对湿度65%,温度20℃)/%		4~4.5		
耐热性		软化点180℃；熔点215~220℃熔融，同时缓慢燃烧，无自燃性		
耐光性		长时间在光作用下强度下降，继续受光作用逐渐变黄		
耐候性		加耐光剂的纤维耐候性能很好，未加耐光剂的纤维耐候性能不太好		
耐酸性		不同浓度的冷盐酸、硫酸、硝酸、蚁酸、醋酸作用下都被破坏		
耐碱性		对浓碱的稳定性中等，温度极限60℃，耐稀碱或弱碱性能好		
漂白剂的作用		次氯酸钠漂白		
有机溶剂的作用		一般无溶剂，可溶于少数苯酚化合物		
染色性能		采用分散性、酸性媒染料、还原染料及其他新型络合物染料染色		
虫蛀		耐		
耐腐烂性		好		
介电性能(相对湿度65%,温度20℃)		击穿电压120 kV/mm 比电阻$4.9\times10^9\Omega\cdot cm$		

1.2 品种

1.2.1 聚酰胺6短纤维

聚酰胺6短纤维可分为棉型和毛型，棉型纤度一般为小于3.0dtex,长度为38 mm；毛型纤度一般为3.0~5.6dtex，长度为54 mm。棉型短纤维和毛型短纤维的基本性能相同，在此，以毛型短纤维为例介绍其性能（表3.6-5）。

表3.6-5 毛型聚酰胺6短纤维的质量指标

质量指标	优等品	一等品	二等品	三等品
线密度偏差率/%	±6.0	±8.0	±10.0	±12.0
长度偏差率/%	±6.0	±8.0	±10.0	±12.0

续表 3.6-5

质量指标	优等品	一等品	二等品	三等品
断裂强度/cN·dtex^{-1}	3.80	3.60	3.40	3.20
断裂伸长率/% ≤	60.0	65.0	70.0	75.0
疵点含量/（mg/100 纤维）≤	10.0	20.0	40.0	60.0
倍长纤维含量/(mg/100 g 纤维) ≤	15.0	50.0	70.0	100.0
卷曲数/（个/25 mm）	$M\pm2.0$	$M\pm2.5$	$M\pm3.0$	$M\pm3.0$

注：1. M 为卷曲数中心值，由供需双方协商确定。
2. 疵点包括并丝、硬丝、料块和粗丝，如采用手工拣出测定，毛型取样为 100 g。

1.2.2 民用聚酰胺 6 长丝

（1）拉伸丝

别名：民用尼龙-6 复丝

英文名：polyamide 6 multifilament for civil use

聚酰胺 6 拉伸丝，是由常规纺的卷绕丝（UDY）或高速纺的预取向丝（POY）在拉伸加捻机上经拉伸和加捻（或无捻），制取的具有一定取向度、强度、较低伸长的长丝，以适应纺织加工的需要。由高速纺丝拉伸一步法制得的 FDY 丝也属于普通长丝。现在的生产多采用 POY-DTY 工艺，即以高速纺的 POY 丝为原料，在同一台机器上一步完成拉伸加捻作用。

聚酰胺 6 拉伸丝的物理指标见表 3.6-6。

表 3.6-6 聚酰胺 6 拉伸丝的物理指标

序号	项目	单位	优等品	一等品	合格品
1	线密度偏差率	%	±2.5	±3.0	±5.0
2	线密度变异系数 >78dtex ≤78dtex	% ≤ ≤	 1.00 1.20	 1.80 2.00	 2.80 3.00
3	断裂强度 >78dtex ≤78dtex	cN/dtex ≥ ≤	 3.80 4.00	 3.60 3.80	 3.40 3.60
4	断裂强度变异系数 >78dtex ≤78dtex	% ≤ ≤	 5.00 6.00	 8.00 9.00	 11.00 12.00
5	断裂伸长率	%	$M_1\pm4.0$	$M_1\pm6.0$	$M_1\pm8.0$
6	断裂伸长率变异系数 >78dtex ≤78dtex	% ≤ ≤	 8.00 9.00	 17.00 18.00	 20.00 22.00

续表 3.6-6

序号	项目	单位	优等品	一等品	合格品
7	沸水收缩率	%	$M_2\pm1.5$	$M_2\pm2.5$	$M_2\pm3.0$
8	染色均匀度（灰卡） 尼龙-6 尼龙-66	级 ≥ ≥	 4 3~4	 3~34 3	 3 3
9	条干均匀度/%	≤	1.50	—	—

注：1. M_1 在 25~45 范围内选定，一般情况下不得任意变更，如因原料调换等原因，中心值可以做适当调整。
2. M_2 由供需双方协商确定。

聚酰胺 6 拉伸丝的外观指标见表 3.6-7。

表 3.6-7 聚酰胺 6 拉伸丝的外观指标

序号	项目	优等品	一等品	合格品
1	毛丝/（个/筒） >78dtex ≤78dtex	 0 0	 ≤2 ≤4	 ≤10 ≤15
2	毛丝团/（个/筒）	0	0	≤2
3	硬头丝/（个/筒）	0	0	≤2
4	圈　丝/（个/筒）	0	≤10	≤30
5	尾巴丝	1个尾巴 2圈及以上	1个尾巴 2圈及以上	无尾巴 多尾巴
6	油污丝/（cm^2/筒）	0	≤1	≤2
7	色差	正常	轻微	轻
8	成形	良好	较好	一般
9	拉伸不足丝	不允许	不允许	不允许
10	筒重（净重）/kg	满筒名义重量的90%以上	≥1.5	≥0.5

注：1. 圈丝—指圈丝的高度不小于 2 mm 者。
2. 油污丝——等品只允许淡黄色油污，其总面积不超过 1 cm^2；合格品只允许淡黄色和较深色油污，其总面积不超过2 cm^2，黑色油污不允许。
3. 色差—参照 GB250—1995 的级别定等。其中“正常”相当于 4 级，“轻微”相当于 3 级，“轻”相当于 2~3 级。

（2）聚酰胺 6 弹力丝

别名：尼龙-6 弹力丝；尼龙-6 变形丝

英文名：polyamide 6 stretch yarn

PA6 弹力丝即以 POY－DTY 工艺路线生产的高弹丝。

聚酰胺 6 弹力丝的物理指标见表 3.6-8。

表 3.6-8 聚酰胺 6 弹力丝的物理指标

序号	项目		单位	优等品		一等品		合格品	
				筒装丝	绞装丝	筒装丝	绞装丝	筒装丝	绞装丝
1	线密度偏差率	A B C	%，≤	±2.5 ±3.0 ±3.5	±3.0 — —	±3.5 ±4.0 ±4.5	±4.0 — —	±4.5 ±5.0 ±5.5	±5.0 — —
2	线密度变异系数	A B C	% ≤	1.20 1.20 1.20	2.00 — —	1.80 1.80 2.00	2.80 — —	2.50 2.50 3.00	3.50 — —
3	断裂强度 >78dtex ≤78dtex	A B C	cN/dtex ≥	3.60 3.70 3.80	3.40 — —	3.40 3.50 3.60	3.20 — —	3.00 3.20 3.40	3.00 — —

续表 3.6-8

序号	项　目		单　位	优等品		一等品		合格品	
				筒装丝	绞装丝	筒装丝	绞装丝	筒装丝	绞装丝
4	断裂强度变异系数		%，≤	8.00	10.0	14.0			
5	断裂伸长率		%	$M_1 \pm 4.0$		$M_1 \pm 6.0$		$M_1 \pm 8.0$	
6	断裂伸长率变异系数		%，≤	10.0	12.0	13.0	15.0	16.0	18.0
7	卷曲（伸长）率	*E* *F*	%，≥	—	170 160	—	150 140	—	130 120
8	卷曲弹性（回复）率		≥	—	95	—	90	—	80
9	卷曲收缩率	*A* *B* *C*	%，≥	48 55 60	—	44 50 55	—	38 45 50	—
10	卷曲稳定度	*A* *B* *C*	%，≥	48 58 65	—	42 53 60	—	38 50 55	—
11	复捻捻度		捻/m	$M_2 \pm 5.00$		$M_2 \pm 13.0$		$M_2 \pm 15.0$	
12	染色均匀度（灰卡）	尼龙-6 尼龙-66	级 ≥	4 3～4		3～4 3		3	

注：1. 线密度偏差率，以名义线密度为计算依据。
　　2. *A*、*B*、*C* 为合股前的名义线密度。其中，
　　　72dtex < *A* ≤ 112dtex；
　　　33dtex < *B* ≤ 72dtex。
　　3. *E*、*F* 为单丝线密度。其中，*E* ≥ 4dtex，*F* < 4dtex。
　　4. M_1 断裂伸长率中心值，由供需双方协商确定，一经确定不能任意改变。
　　5. M_2 为复捻捻度中心值，由供需双方协定，一经确定不能任意改变。
　　6. 7、8 两项仅适用于绞装丝，9、10 两项仅适用于筒装丝。
　　7. 尼龙-66 筒装丝，各等级断裂强度指标值分别降低 0.2。
　　8. 筒装加捻丝，9、10 两项各等级指标值分别降低。

聚酰胺 6 弹力丝的外观指标见表 3.6-9

表 3.6-9　聚酰胺 6 弹力丝的外观指标

项　目		优等品		一等品		合格品	
		筒装丝	绞装丝	筒装丝	绞装丝	筒装丝	绞装丝
毛丝/（个/筒）		≤4	轻微	≤10	轻	≤20	稍重
油污丝/（cm^2/绞筒）		不允许		≤1	≤2	≤3	≤4
僵丝		不允许		不允许	极少	极少	较多
紧点丝		不允许	极少	极少	少	少	较多
棉花丝		—	不允许	—	不允许	—	轻微
绊丝（网状丝）/（根/筒）		不允许	—	上端面≤2 下端面 0	—	上端面≤8 下端面≤2	—
成形		好		较好		一般	
筒（绞）重	/(kg/筒)	满筒名义重量的90%以上	—	*A*、*B*≥1.5 *C*≥1.0	—	≥0.5	—
	/（g/绞）	—	*M* ± 15	—	*M* ± 20	—	*M* ± 30
色差		正常		正常		轻微	

注：1. *M* 为绞重的中心值，由供需双方商议确定。一经确定不能任意改变。
　　2. 第 3、4、5、7、9 项与标样对比评定等级。
　　3. 一等品不允许黑色油污。
　　4. 绊丝长度≥2 cm 开始计算，距筒管表面 1 cm 以内有绊丝时不计。
　　5. 色差正常，指整筒色泽正常，内外层一致。
　　6. *A*、*B*、*C* 为合股前的名义线密度。其中，
　　　72dtex < *A* ≤ 112dtex；
　　　33dtex < *B* ≤ 72dtex。

1.2.3　产业用聚酰胺 6 纤维

（1）帘子线

别名：工业用尼龙-6 复丝

英文名：polyamide 6 multifilament for industrial use

聚酰胺 6 帘子线物理性能指标和外观指标见表 3.6-10 和表 3.6-11。

表 3.6-10　聚酰胺 6 帘子线物理性能指标

指标名称	优等品		一等品		合格品	
	有捻定形丝	无捻无定形丝	有捻定形丝	无捻无定形丝	有捻定形丝	无捻无定形丝
线密度偏差/%	±2.5	±2.5	±3.5	±3.5	±5.0	±5.0
线密度变异系数/%	≤3.0	≤3.0	≤4.0	≤4.0	≤5.0	≤5.0
断裂强度/（cN/dtex）	5.5	5.5	5.3	5.1	4.9	4.9
断裂伸长率/%	$M_1 \pm 4.0$	$M_1 \pm 4.0$	$M_1 \pm 6.0$	$M_1 \pm 6.0$	$M_1 \pm 8.0$	$M_1 \pm 8.0$
断裂强度变异系数/%	15.0	16.0	18.0	19.0	22.0	22.0
捻度/（捻/m）	$M_2 \pm 18$	$M_2 \pm 18$	$M_2 \pm 20$	$M_2 \pm 20$	$M_2 \pm 25$	$M_2 \pm 25$
捻度变异系数/%	10	10	13	13	16	16

注：1. M_1 为断裂伸长率中心值，其范围为 15.0%～30.0%。
　　2. M_2 为捻度中心值，由各生产厂与用户视用途与实际情况制定，经确定后不得变动，并向当地主管部门备案。

表 3.6-11 聚酰胺 6 帘子线外观指标

指标名称		优等品	一等品	合格品
结头/（个/筒）		0	≤6	≤10
毛丝/（只/筒）		≤5	≤10	≤20
毛丝团/（只/筒）		≤1	≤3	≤5
小辫子丝/（只/筒）		0	≤2	≤7
拉伸不足丝/（只/筒）		0	0	≤1
硬头丝/（只/筒）		≤2	≤4	≤7
珠子丝（标样）		轻微	轻	较明显
白斑（标样）		轻微	轻	较明显
色差（标样）		轻	较明显	明显
油污		轻微	轻	较明显
成形		良好	好	一般
筒重占满筒名义	A≥	85	50	
重量的百分数	B≥	85	60	—
净重/%	C≥	85	85	

注：1. 毛丝、毛丝团、小辫子丝、拉伸不足丝、硬头丝的指标基准为筒重（净重）小于或等于 1 000 g；若筒重（净重）大于 1 000 g、小于或等于 2 000 g，其指标数值增加 1 倍，大于 2 000 g 者则增加 2 倍。

2. 色差标样参照 GB 250—84 评定变色用灰色样卡级别顶灯，其中“轻”相当于 3 级，“较明显”相当于 2.5 级，“明显”相当于 2.0 级。

3. 重量的百分数项中 A、B、C 为满筒名义重量，A > 2 000 g，600 g≤B≤2 000 g，C < 600 g。

（2）聚酰胺 6 鬃丝

别名：锦纶 6 单丝

英文名：polyamide 6 bristle

表 3.6-12 聚酰胺 6 鬃丝质量指标

指标名称	一等品	二等品	三等品
强力/N≥	4	4	3
强力偏差/%	±0.01	±0.02	±0.03
伸长度/%	≤38	38.1~5.0	50.1~55

（3）聚酰胺 6 膨体长丝 BCF

聚酰胺膨体长丝（Buled Continuous Filament）采用 SDTY 法，即纺丝、拉伸和喷气变形加工一步法进行连续生产。BCF 具有三维卷曲、手感柔软、覆盖性能好、不掉毛、不起球、耐磨、清扫方便等特点，是生产簇绒地毯的理想材料。聚酰胺 BCF 的一般特性见表 3.6-13。

表 3.6-13 聚酰胺 BCF 的一般特性

项目			数值	
规格/（dtex/根）			933/40	1444/68
品种			聚酰胺 6	聚酰胺 66
BCF		纤度/dtex	1 219	1 689
		沸水收缩率/%	2.5	1.6
卷缩特性		未处理丝/%	6.5	7.0
		处理丝/%	26.6	30.1
		潜在卷缩率/%	20.1	23.1
蓬松特性	未处理丝	初荷重/$cm^{-3}\cdot g^{-1}$	20.7	18.5
		荷重/$cm^{-3}\cdot g^{-1}$	9.5	8.7
		除去荷重后/$cm^{-3}\cdot g^{-1}$	13.0	10.5
	处理丝	初荷重/$cm^{-3}\cdot g^{-1}$	36.6	33.2
		荷重/$cm^{-3}\cdot g^{-1}$	20.5	19.7
		除去荷重后/$cm^{-3}\cdot g^{-1}$	24.3	23.4

1.3 改性

PA6 纤维具有许多优良性能，但也存在着一些缺点。如模量低，耐光性、耐热性、抗静电性、染色性以及吸湿性较差，需要加以改进，以适应各种用途的要求。

改进聚酰胺纤维性质的方法一般分为化学改性法和物理改性法两种。化学改性的方法有共聚、接枝等，以改善纤维的吸湿性、耐光性、耐热性、染色性和抗静电性；物理改性的方法有改变喷丝孔的形状和结构，改变纺丝成形条件和后加工技术等，以改善纤维的蓬松性、伸缩性、手感、光泽等性能，如纺制复合纤维、异形纤维、混纤丝或经特殊热处理的聚酰胺丝，可获得各种差别化聚酰胺纤维。

1）异形截面　异形截面纤维可以改善纤维的手感、弹性和蓬松性，并赋予织物以特殊光泽。聚酰胺异形纤维的截面形状主要有三角形、四角形、三叶形、多叶形、藕形和中空形等。中空纤维由于内部存在着气体，还可改善其保暖性。

据报道，日本的尤尼吉卡公司开发出的“Microart”纤维是一种新的截面改性的聚酰胺纤维，其纤维截面为平行四边形，以贯穿中心控制 38% 孔隙率的特定聚酰胺为基础。该纤维的织物轻质蓬松，与可比结构的织物重量相比要轻 30%；由于空气可被密封在纤维结构内部，所以，它还具有良好的热绝缘性；Microat 纤维还能赋予其织物优良的拒水性能。广东新会美达锦纶公司也开发了尼龙-6 有光异形（十字形、三叶形）FDY，用于高档服装面料。

2）抗静电、导电纤维　为了克服聚酰胺纤维易带静电的缺点，可使用亲水性化合物作为抗静电剂与聚酰胺进行共聚或共混，以获得抗静电纤维。抗静电剂一般是离子型、非离子型和两性型表面活性剂。纤维的抗静电性是依靠吸湿使静电荷泄漏而获得的。如日本东丽公司开发的 Nylon L 就是在聚己内酰胺的大分子中引入聚氧乙烯（PEO）组分，生成 PA6－PEO 共聚物，其比电阻约为 $10^8\Omega\cdot cm$，具有良好的抗静电性能。导电纤维是基于自由电子传递电荷，因此其抗静电性能不受环境湿度的影响。用于导电纤维的导电成分一般有金属、金属化合物、碳素等。另外，科学家也发现，用尼龙己二酸盐总重 6.1%~24.5% 的 ε－己内酰胺和 1－（2－胺已基）哌嗪制备共聚酰胺，所得到的纤维具有良好的电性能。

3）高吸湿纤维　对服用聚酰胺纤维进行吸湿改性是为了提高穿着的舒适性，使它容易吸湿透气。其改性方法可应用聚氧乙烯衍生物与己内酰胺共聚，经熔融纺丝后，再用环氧乙烷、氢氧化钾、马来酸共聚物对纤维进行后处理而制得。此外，还可将聚酰胺纤维先润胀，再用金属盐溶液浸渍和稀碱溶液后处理等方法，以获得高吸湿聚酰胺纤维。

据报道，意大利 Snia Fibre 公司开发的“Fiber-S”是一种改性吸湿聚酰胺纤维，即在聚己内酰胺中添加 20% 的聚（4，7－二氧环癸烷己二酰二胺），通过共混纺丝而制得，其强度和吸湿性有很大改善，这种纤维的吸湿性与棉相似，且具有柔和的优良手感。

另外，日本的尤尼吉卡制得了以聚酰胺 6 或聚酯作为皮层、芯层含聚氧化烯改性复合物的复合短纤维的吸湿放湿非织造物。它是以尼龙-6 为芯组分、Aqua Calk（聚烷基氧化物改性的化合物）作为芯组分，以 90∶10 的比例一起熔纺、卷绕、拉伸、卷曲、切断、梳理成网，在网联上用高压水流处理，轧液、烘干得到的。

4）耐光耐热纤维　聚酰胺纤维在光或热的长期照射下，会发生老化，性能变差。其老化机理是在热和光的作用下，形成游离基，产生连锁反应而使纤维降解的结果，特别是当聚酰胺纤维中含有消光剂二氧化钛时，在日光的照射下，与之共存的水和氧生成的过氧化氢会使二氧化钛分解而引起聚酰胺性能恶化。为了提高其耐光、耐热性，目前已研究了各种类型的防老剂，如苯酮（benzophenone）系的紫外线吸收剂；酚、胺类的有机稳定剂；铜、锰盐等的无机稳定剂。采用锰盐无机稳定剂对于提高聚酰胺纤维的耐光性更为有效。研究人员研究了用碘化物作为添加剂对尼龙纤维的影响，确定了碘化钾可改善尼龙-6纤维的热、光、染色稳定性。其他碘化物有钠、锂及无机碘化物；无机碘化物与氧化镁；无机碘化物与无机磷酸盐等。

5）抗菌防臭纤维　抗菌防臭纤维又称抗微生物纤维，其制造方法大体有两种。一是在聚酰胺纺丝成形前添加抗菌药物，另一种是对纺丝成形后的纤维进行后整理。两者相比，前者的抗菌耐久性较好，但由于添加剂是在纺丝前加入的，与聚酰胺一起经受整个纺丝成形、后加工过程，故对抗菌剂的稳定性要求高，否则其抗菌效果有较大减弱；后者的工艺过程简单，容易应用于生产，但应注意选择水溶性较小的抗菌药物，以提高使用过程中的耐洗涤性。用于聚酰胺的抗菌剂一般为有机锡化合物和有机汞化合物。抗菌防臭聚酰胺纤维不仅是作袜子的理想材料，而且还用于鞋垫、运动鞋以及运动衫、贴身内衣等。

据报道，日本的尤尼吉卡用尼龙-6（含水率0.13%）与1.0%泡沸石支架银离子（Zeomic）相混合、熔纺、拉伸制成抗菌纤维，其在水洗10次后具有良好的抗菌性能保持性，并且不会变色。另外，还生产了一种经过碱处理抗泛黄含氧化锌粒子的抗菌尼龙-6变形纱，而且该织物可以很好地与金黄色葡萄球菌相接触。

日本的东洋纺织公司也通过染色或添加方法，用含银二氧化钛粒子溶液处理尼龙-6纤维制品，获得了具有良好手感且抗菌、吸臭、耐洗的纤维制品。

聚酰胺纤维通过部分硫酸酯化、部分磷酸酯化的可溶性酚醛树脂、甲基丙烯酸甲酯均聚物或共聚物和/或氟化物的混合液处理可以得到具有长久防污渍性的纤维。例如，尼龙-6割绒地毯在70℃、4.0%的甲醛－苯酚－苯酚磺酸共聚物的磷酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯（55/45）溶液中处理20 min，漂洗、干燥得到的试样地毯，抗污渍率初始值为8（8为优秀，1为不合格），水洗后抗污渍率为5，耐光率为5（5为不变色，1为变色）。

6）改善“平点”效应的聚酰胺帘子线　聚酰胺纤维的模量较低，且纤维的含水率对其玻璃化温度影响较大，因此在使用过程中易变形，作为轮胎帘子线，易产生“平点”效应。为了克服这一缺点，可采用共混纺丝技术，即在聚酰胺中加入模量较高且对水不敏感的组分，制备共混纤维，以提高纤维的抗变形和抗湿热降解的能力。如Allied公司的EF－121（AC－0001）改性聚酰胺纤维，为聚酰胺6/聚对苯二甲酸乙二酯共混纤维，该产品能显著改善聚酰胺帘布轮胎的“平点”效应。

7）改善力学性能　用共聚酰胺改善聚酰胺6的力学性能，所用的共聚酰胺由ε－己内酰胺和Nylon盐制取，而Nylon盐由己二酸、脂肪酸和六亚甲基二氨、1－（2－氨醚基）哌嗪和1，4－双（3－氨丙基）哌嗪制取。共聚酰胺含量越高，电性能和吸附性能越好，弹性度增加，结晶度、晶体取向和抗张强度降低。另外，为改善聚酰胺6的刚性、耐磨性与热稳定性，在纺丝过程中加入20%～30%的聚酰胺66共混纺丝，纺制出的纤维强度高、拉伸性能良好，所制造的造纸毛毯的平均使用寿命延长20%。聚酰胺6与纳米粉体共混可以显著改善纤维的力学性能，与纯聚酰胺6纤维相比，改性后的纤维结晶度高，强度高达1 GPa，模量高出15%，达到9.5 GPa。

8）改善聚酰胺6纤维的抗起球性　韩国Kolon公司采取己内酰胺与5%～9%的己二胺共聚的方法改善PA6纤维的抗起球性能。

1.4 用途

由于聚酰胺纤维具有一系列优良的性能，因此被广泛应用于人民生活和经济各个方面。其主要用途可按其应用领域和品种划分。

1.4.1 按应用领域划分

1）服用纤维　聚酰胺长丝可以纯织，也可与其他纤维交织，或经加弹、蓬松等加工过程后作为机织物、针织物和纬编织物等的原料。总纤度在200dtex以下的低纤度长丝多用于妇女内衣、紧身衣、长统袜、连裤袜。在聚酰胺衣料中，除锦丝绸、锦丝被面等多采用纯聚酰胺长丝以外，市场销售的锦纶华达呢、锦纶凡立丁等大部分是聚酰胺短纤维与黏胶、羊毛、棉的混纺织物。

作为衣料，聚酰胺纤维在运动衣、游泳衣、健美服、袜类等方面占有稳定的市场，且日益发展。

2）产业用纤维　产业用聚酰胺纤维涉及工农业、交通运输业、渔业等领域。

由于聚酰胺纤维具有高干湿强度和耐腐蚀性，因此是制造工业滤布和造纸毛毡的理想材料，并已在食品中、制糖、造纸、染料等轻化工行业中得到广泛应用。

聚酰胺帘布轮胎在汽车制造行业中占有重要的地位，与其他种类的帘布相比，更能经受汽车在高速行驶中的速率、重量和粗糙路面三要素的考验而不易产生车胎破裂。

聚酰胺纤维由于其耐磨、柔软、质轻，用来制作渔网、绳索和安全网等，在捕鱼、海洋拖拉作业、轮船停泊缆、建筑物及桥梁安全保护设施中也深受欢迎。

加入涂料的聚酰胺织物是以聚酰胺织物为基布，根据用途不同涂布合成橡胶或聚氨基甲酸酯等各种涂料，使其具有高强度、挠性和完全不渗透性，可用来制造铁路货车、机器的覆盖布，挠性容器、活动车库和帐篷等。

此外，聚酰胺纤维还广泛用于制作传动运输带、消防软管、缝纫线、安全带和降落伞布等多种产业用品。

3）地毯用纤维　地毯用聚酰胺纤维用量正在逐年增长，特别是新技术开发赋予纤维以抗静电、阻燃等特殊功能，加之旅游、住宅业的发展也促进了地毯用纤维的增长。近年来随着聚酰胺BCF（膨体长丝）生产的迅速发展，大面积全覆盖式地毯均以聚酰胺为主。使用聚酰胺BCF为原料制作簇绒地毯，工艺简单，风格多变，用于起居、宾馆、公共场所和车内装饰等，很有发展前途。

1.4.2 按聚酰胺6的品种划分

1）聚酰胺6短纤维　可以纯纺或与羊毛、聚丙烯腈纤维、黏胶纤维、棉等混纺，制成外衣、运动服等，织物具有较好的强力和耐磨性。另外，聚酰胺6短纤维与羊毛、腈纶、棉等混纺后还可用于地毯、造纸用毡、非织造布、静电植绒等。

2）民用聚酰胺6复丝　主要用于机织和针织，可制得

锦纶长、短丝袜，尼龙绸等。

3）聚酰胺6弹力丝　主要用于针织，可生产袜子、手套、运动衫、双面针织物，以及各种编织物，还可生产健美裤、游泳衣、滑雪服和衬衣等机织织物。

4）工业用聚酰胺6复丝　可用于制造轮胎帘子线，在生产轮胎时可减少帘子布层数、浸胶量，增加轮胎行驶里程。可用于制造运输带、滤布、帐篷等，还可用于制造降落伞、炮衣和军用帐篷等。

5）聚酰胺6单丝　可用于制造渔网、绳索、钓鱼线、矿业用过滤筛网等，也可制造网兜、牙刷丝、毛刷丝等，以代替鬃毛。新开发的细旦聚酰胺6单丝纤度为11.1～33.3 dtex，广泛应用于绸、织袜、筛绢、医用缝合线等高档织物和高技术领域。

6）BCF　可用于地毯绒头。

7）丝束　可用于静电植绒。

2 聚酰胺66

2.1 结构与性能

2.1.1 分子结构

学名：聚己二酰己二胺

俗称：尼龙-66

英文名称：polyhexamethyleneadipamide 或 Nylon 66（PA66）

结构式：$\text{+}NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO\text{+}_n$ (3.6-3)

通常纺制纤维用的PA66的数均分子量为20 000～30 000左右。研究表明，纤维用PA66的分子量多分散指数为$\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.85$。

PA66的分子量一般采用黏均法测量（黏均分子量）。在测定中，也需要对每一种高聚物－溶剂体系加以校准。同样，PA66的特性黏数与分子量之间也存在经验关系式：

$$[\eta]=K\overline{M}_\eta^\alpha \quad (3.6\text{-}4)$$

式中，K和α为常数；$\overline{M}_\eta$为黏均分子量。表3.6-14列出了不同溶剂体系中测定PA66分子量的K、α值。

表3.6-14　PA66在不同溶剂中的K、α值

溶剂	温度/℃	$K/10^{-4}$	α	$M/10^3$	备注
90%甲酸	25	11	0.72	5.6～24.4	
90%甲酸	25	5.55	0.786	2.0～31.0	
90%甲酸-0.1 mol/L 甲酸钠	25	5.15	0.764	—	
$[\eta]=A+K\overline{M}_\eta^\alpha$					
90%甲酸	25	1.32	0.873	0.15～50	$A=0.025$
90%甲酸-0.1 mol/L 甲酸钠	25	5.16	0.687	0.15～50	$A=0.010$
间甲酚	25	3.53	0.792	0.15～50	$A=0.015$

2.1.2 晶态结构

聚己二酰己二胺的结晶结构有两种形式：α型和β型。图3.6-10所示为聚己二酰己二胺α型和β型晶体的X射线示意图。班和加纳测定了聚己二酰己二胺的结构，认为聚己二酰己二胺的分子链在晶体中具有完全伸展的平面锯齿形构象（见图3.6-11），并由氢键固定这些分子形成片，片的简单堆砌结果形成了α结构的三斜晶胞（图3.6-12），图3.6-13所示为聚己二酰己二胺α型晶体结构的示意图。可以用具有$a=0.49$ nm，$b=0.54$ nm，$c=1.72$ nm，$\alpha=48.5°$，$\beta=77°$，$\gamma=63.5°$的三斜晶系来描述聚己二酰己二胺α型晶体的结构。晶胞中原子位置的测定完全证实了预期的分子结构，而且红外吸收光谱也同这些晶体的结构一致，当然不能排除无定形区中其他结合的可能性。

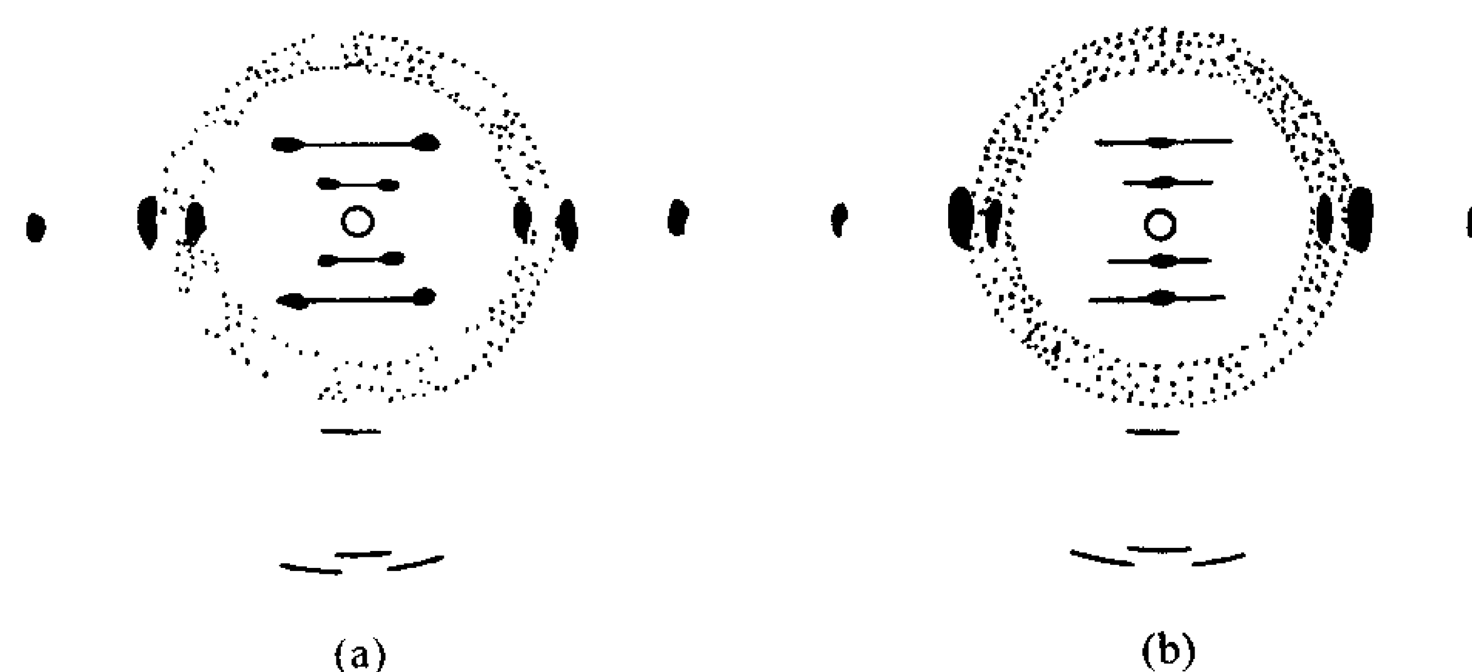


图3.6-10　聚己二酰己二胺α型（a）和β型（b）晶体的X射线衍射图（垂直于纤维轴）

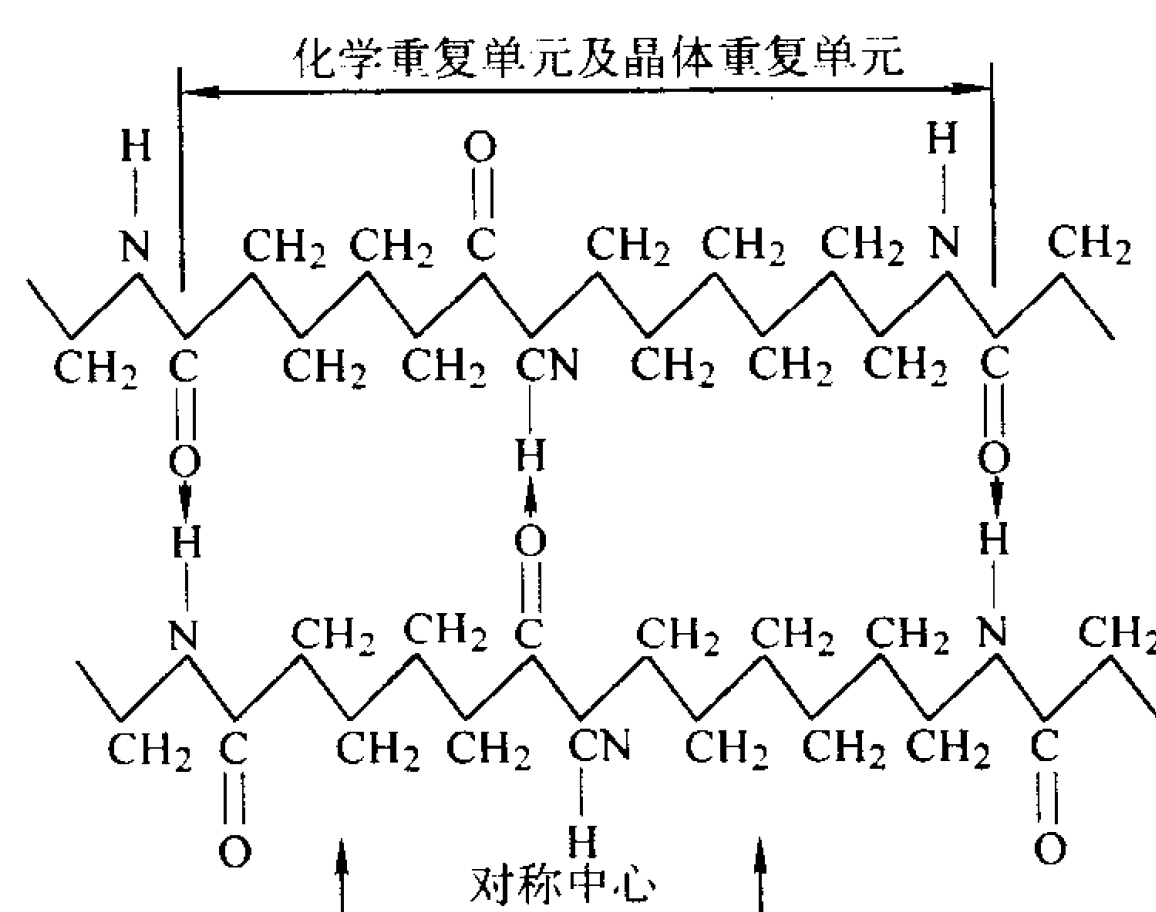


图3.6-11　晶体中聚己二酰己二胺分子链排列示意图

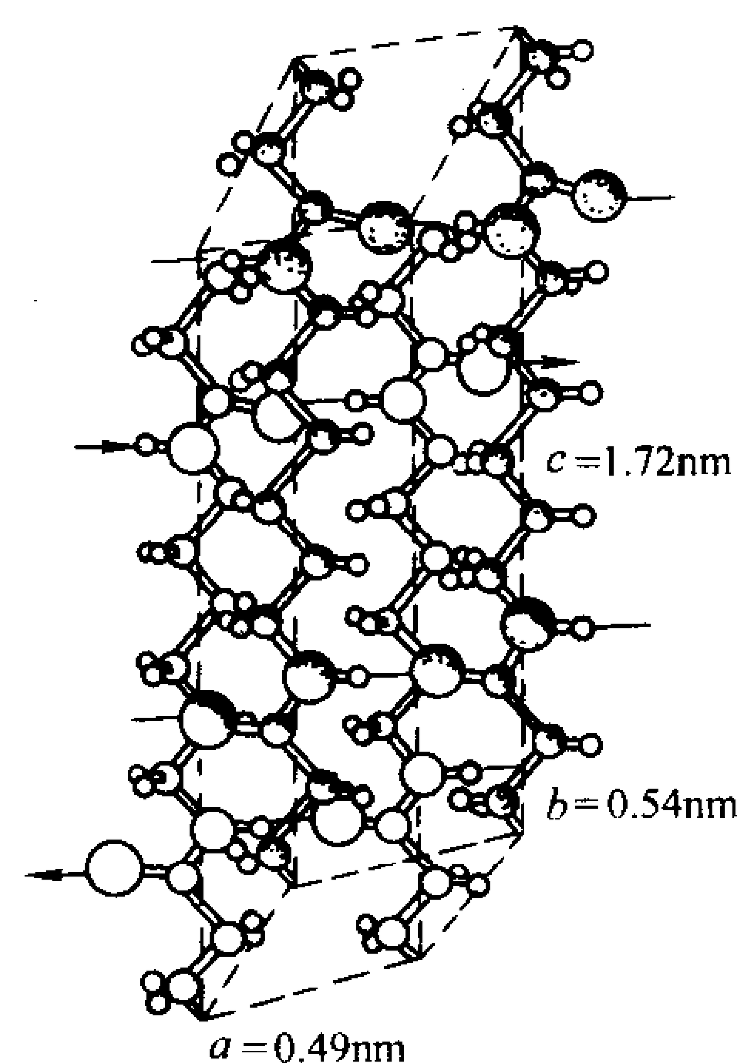


图3.6-12　聚己二酰己二胺α晶体结构示意图

有关β型晶体的资料不多，在热力学意义上，β型结构的晶体显然是不清楚的，由于X射线衍射的纤维照片中出现了子午斑和层线条纹，认为β型晶体结构相当于α型晶体结构的轻微扰动。PA66纤维的其他形态结构特征见表3.6-15。

表3.6-15　PA66纤维的其他形态结构特征

密度 $g\cdot cm^{-3}$	结晶度 /%	最大结晶速率/s^{-1}	双折射 $/10^{-3}$	晶粒尺寸 /nm	长周期 /nm	无定形尺寸 /nm
1.14	37	1.64	63	6.7	9.8	3.1

2.1.3 聚酰胺 66 的物理和化学性质

1）密度 与 PA6 相似，PA66 的密度随内部结构和制造条件的不同而有差异，不同晶型的晶态密度的数值不同；测定方法不同，结果也不一致。据一些资料报道，PA66 单斜晶系的 α 型晶体密度为 1.240 g/cm³；三斜晶系的 α 型晶体密度为 1.203 g/cm³；三斜晶系的 β 型晶体密度为 1.25 g/cm³。但有的资料对其晶型未加区别，认为完全晶态的密度为 1.24 g/cm³；完全非晶态的密度为 1.09 g/cm³，并用作计算纤维结晶度的依据。由于 PA66 是部分结晶的，通常其密度值的范围在 1.13～1.16 g/cm³ 左右。

2）熔点 与 PA6 一样，PA66 只有是结晶固体才有鲜明的熔点，无定形固体只有熔融温度范围或软化温度范围，部分结晶的聚合物根据其结晶度而有或宽或窄的熔融范围。使用的测定方法不同，所得的熔点数值也不同。

当使用型号为 ASTM D789-66 的仪器进行 Fisher－Johns 测试时，可以得到 PA66 的熔点为 260℃，熔融范围为 256～263℃；毛细管法测得的熔点为 259℃，熔融范围为 254～266℃；Kofler 逐步加热法（使用型号为 ASTM D2117-64）测得的熔点为 261℃，熔融范围为 250～268℃；X 射线法测得的熔点为 267℃；最后，还可通过差热分析法，测得其开始熔融温度为 261℃，峰值为 264℃，结束温度为 269℃。

聚酰胺如同其他高聚物一样，易受过冷作用的影响，实际上其凝固点常常比熔点低大约 30℃。据报道，PA66 的凝固温度为 215～240℃。

3）玻璃化转变温度 当 PA66 绝对干时，用黏弹性的损耗峰 $\tan\delta$ 分析得到其玻璃化转变温度为 80.78℃，而采用 DSC 法测得的为 50℃。

4）熔体黏度 PA66 的熔体黏度随数均分子量增大而增大，在恒定温度下，存在关系式为：

$$\lg\eta = A + C\lg\overline{M}_n \tag{3.6-5}$$

式中，η 为熔体黏度，dPa·s；$\overline{M}_n$ 为数均分子量；A、C 为常数。

PA66 的熔体黏度也依赖于温度、单体含量等因素，由于低聚物与高聚物之间不存在着 PA6 与温度有关的平衡，因此情况较 PA6 简单。与 PA6 一样如果试图用熔体黏度的测量结果来判断 PA6 的可加工性，除测量温度要相同以外，还必须在低聚物含量和含水量相同的情况下，才能得到可用的数据。

5）吸湿性 与 PA6 相似，PA66 相对于其他合成纤维，有较好的吸湿性，水分子可进入聚酰胺的非晶区与酰胺键结合。PA6 的吸湿性还受环境温度、相对湿度等因素影响。

6）耐化学药品性 PA66 的耐碱性很好，但耐酸性较差，通常可溶于有机酸和无机酸以及它们的浓水溶液中，也可溶于苯酚和醇中，特别是高温时更易溶解。PA66 在稀酸溶液中会被水解成单体和低聚物；而在室温下的浓酸溶液中可以溶解，但水解速度极低。另外，它在煮沸的多元醇中可能发生溶胀、丧失形状或溶解。

除以上性能以外，PA66 同样也具有断裂强度高、纤度细、耐摩擦性能好等特点。如同 PA6 一样，PA66 也有局限性，如弹性模量低、耐热性能不好等缺点。

2.1.4 聚酰胺 66 纤维的性能

聚酰胺 66 纤维的许多性能都与聚酰胺 6 纤维很相似，在此不再赘述。表 3.6-16 列举了 PA66 纤维的主要性能。

表 3.6-16 PA66 纤维的主要性能

项目	品种		
	长丝		短纤维
	普通	高强力	
断裂强度 /cN·den⁻¹	4.5～6.2	7.5～9.0	4.0～6.0
相对湿强度/%	85～90	85～90	80～90
相对环扣强度/%	75～95	70～90	65～85
相对结节强度/%	80～90	60～70	
断裂伸长度/%	30～46	15～20	40～50
断裂伸长度（湿态）/%	30～50	15～20	40～50
弹性/%	伸长 8%时，100	伸长 4%时，100	伸长 8%时，100
相对密度	1.14	1.14	1.14
吸湿率(相对湿度 65%，温度 20℃)/%	4～4.5	3～4	4～4.5
耐光性	长时间在光作用下强度下降，继续受光作用会逐渐变黄		
耐候性	有耐光剂的纤维耐候性能很好，未加耐光剂的纤维耐候性能不太好		
耐酸性	不同浓度的冷盐酸、硫酸、硝酸、蚁酸、醋酸作用下都被破坏		
耐碱性	耐碱性能好		
漂白剂的作用	次氯酸钠漂白		
有机溶剂的作用	一般无溶剂，可溶于少数苯酚化合物		
染色性能	用分散性、酸性媒染料染色，其他染料染色（除硫化染料外）也可以		
虫蛀	耐		
耐腐烂性	好		
介电性能(相对湿度 65%，温度 20℃)	击穿电压 120 kV/mm 比电阻 4.1×10^{10} Ω·cm		

2.2 品种

2.2.1 民用聚酰胺 66 长丝

（1）复丝

别名：尼龙-66 复丝

英文名：polyamide 66 multifilament

规格一般为 33.3～166.7dtex（30～50den），其物理性能指标和外观指标见表 3.6-17 和表 3.6-18。

表 3.6-17 尼龙-66 复丝物理性能指标

指标名称		优等品		一等品		合格品	
		有捻定形丝	无捻无定形丝	有捻定形丝	无捻无定形丝	有捻定形丝	无捻无定形丝
线密度偏差/%		±2.5	±2.5	±3.0	±3.0	±5.0	±5.0
线密度变异系数/%		≤1.5	≤2.0	≤2.5	≤2.5	≤5.0	≤5.0
断裂强度	cN·dtex⁻¹	3.9	369	3.7	3.7	3.5	3.5
	/g·den⁻¹	4.4	4.4	4.2	4.2	4.0	4.0

续表 3.6-17

指标名称	优等品		一等品		合格品	
	有捻定形丝	无捻无定形丝	有捻定形丝	无捻无定形丝	有捻定形丝	无捻无定形丝
断裂伸长率/%	$M_1\pm4.0$	$M_1\pm4.0$	$M_1\pm6.0$	$M_1\pm6.0$	$M_1\pm8.0$	$M_1\pm8.0$
断裂强度变异系数/%	6.0	7.0	8.0	10.0	13.0	13.0
捻度/（捻/m）	$M_2\pm18$	$M_2\pm18$	$M_2\pm20$	$M_2\pm20$	$M_2\pm25$	$M_2\pm25$
捻度变异系数 /% A ≤	8	8	11	11	14	14
B ≤	9	9	12	12	15	15
C ≤	10	10	13	13	16	16
沸水收缩率/%	$M_3\pm1.0$	$M_3\pm2.0$	$M_3\pm1.5$	$M_3\pm3.0$	$M_3\pm2.0$	$M_3\pm4.0$
染色均匀性（灰卡）/级	≥3.5	≥3.5	≥3.0	≥3.0	—	

注：1. M_1 为断裂伸长率中心值，其范围为25.0%～40.0%。
2. M_2 为捻度中心值。
3. M_3 为沸水收缩率中心值。
4. 捻度变异系数只考核经复捻者。其中，A、B、C 为复线的捻度范围：A≥150 捻/m；110 捻/m < B < 150 捻/m >110 捻/m；80 捻/m≤ C ≤110 捻/m。

表 3.6-18 锦纶 66 复丝外观指标

指标名称	优等品	一等品	合格品
结头/（个/10^4mm） A	0	≤1.0	≤2.0
B	0	≤2.0	≤4.0
毛丝/（只/筒）	≤3	≤5	≤15
毛丝团/（只/筒）	0	≤1	≤5
小辫子丝/（只/筒）	0	0	≤4
拉伸不足丝/（只/筒）	0	0	≤1
硬头丝/（只/筒）	0	0	≤7
珠子丝/（标样）	不允许	轻微	较明显
白斑/（标样）	不允许	轻微	较明显
色差/（标样）	轻微	轻	较明显
油污/（标样）	轻微	轻	较明显
成形/（标样）	良好	好	一般
筒重占满筒名义重量的百分数（净重）/% A		≥50	
B	≥85	≥60	—
C		≥85	

注：1. A、B 为线密度，A≤100dtex，B>100dtex。
2. 毛丝、毛丝团、小辫子丝、拉伸不足丝、硬头丝的指标基准为筒重（净重）小于或等于 1 000 g，若筒重（净重）大于 1 000 g、小于或等于 2 000 g，其指标数值增加一倍，大于 2 000 g 者则增加 2 倍。
3. 色差标样参照 GB 250—84 评定变色用灰色样卡级别顶灯，其中"轻微"相当于 4 级，"轻"相当于 3 级，"较明显"相当于 2.5 级。
4）名义重量的百分数项中 A、B、C 为满筒名义重量，A >2 000 g；B≤2 000 g≤600 g，C<600 g。

（2）聚酰胺 66 弹力丝

别名：尼龙-66 弹力丝；尼龙-66 变形丝

英文名：polyamide 66 stretch yarn

表 3.6-19 和表 3.6-20 列出了聚酰胺 66 弹力丝的物理性能指标和外观指标。

表 3.6-19 聚酰胺 66 弹力丝物理性能指标

指标名称		一等品	二等品	三等品
线密度偏差/%		±6.0	±7.0	±8.0
断裂强度/cN·dtex^{-1}	≥	3.1	2.8	2.6
断裂伸长率/%		18～32	18～32	16～35
并捻捻度/（捻/m）		95～120	95～125	90～125
线密度变异系数/%	≤	3.1	5.0	7.5
断裂强度变异系数/%	≤	8.8	12.5	18.8
断裂伸长变异系数（CV）/%	≤	12.5	15.0	18.8
并捻捻度变异系数（CV）/%	≤	12.5	15.0	18.8
缩紧伸长率/%	≥	100	95	90
紧缩伸长变异系数/%	≤	12.5	15.0	18.8
弹性恢复率/%	≥	95	90	85
卷曲收缩率/%	≥	50	45	40
卷曲收缩变异系数/%	≤	Q35.0	5.3	5.5
卷曲稳定度/%		100	95	90
卷曲稳定变异系数/%	≤	Q35.0	5.3	5.5
染色均匀度/级	≥	4	3	3

注：1. 1～4 项为出厂定等项目，其余为参考项目。
2. 7～8 项、15～16 项适用于筒装弹力丝。
3. 弹力丝标准回潮率为 4.5%，各项物理指标均修整到标准回潮状态。

表 3.6-20 聚酰胺 66 弹力丝外观标准

指标名称	一等品	二等品	三等品
僵丝（标样）	无	无	轻微
毛丝（标样）	轻微	轻微	稍重
竹节丝（标样）	轻微	稍重	重
卡丝（标样）	轻微	稍重	重
成形（标样）	良好	良好	稍差
油污丝（标样）	无	轻微	稍重
绞(筒)重/(g/绞)	250±30	250±50	250±70
(g/筒)	150	100	50

2.2.2 聚酰胺 66 帘子线

聚酰胺 66 浸胶帘子布具有强力高、韧度大、可靠性高、与橡胶粘接性好、使用寿命长、具有更好的翻新性能等特点。聚酰胺 66 纤维在轮胎橡胶工业中的应用，极大地促进了汽车和交通运输业的发展。在我国，随着国家经济实力的增长，交通运输业的发展，人民生活水平的提高，以及国际经济环境的好转，轮胎的需求量在不断扩大。国内生产聚酰胺 66 帘子布（见表 3.6-21）的主要厂家为河南平顶山神马集团和海口金轮公司以及海城帘子布厂。在世界上，杜邦公司是最大的聚酰胺 66 工业长丝生产商。

2.2.3 聚酰胺 66 BCF

聚酰胺 66 BCF 主要用于织造地毯和装饰布，具有良好的回弹性、蓬松性和抗倒伏性，耐磨、耐污、染色性能优良，色泽鲜艳，国内主要生产厂家为河南平顶山神马地毯有限公司。聚酰胺 66 BCF 的主要物理指标见表 3.6-22。

表 3.6-21 轮胎用帘子线用材料性能比较

项目	人造丝	尼龙-6	尼龙-66	聚酯	钢丝
强度 cN·dtex^{-1}	3.7	7.7	6.7	6.0	3.6
(指数)	100	190	180	160	95
模量/cN·dtex^{-1}	71.2	26.7	31.2	48.9	195.8
(指数)	100	35	45	73	290
干热收缩率/%	1.5	7.3	4.8	5.5	0
蠕变率(10℃)/%	1.6	4.8	4.0	2.5	0
耐热性（指数）	100	160	180	180	190
黏附性（指数）	100	110	110	100	100
耐疲劳性（指数）	100	120	120	120	—
经济性（指数）	100	60	65	75	—

表 3.6-22 聚酰胺 66 BCF 的主要物理指标

项目	A	B	C
规格/（dtex/f）	2096/109	1283/68	1276/68
相对强度/cN·dtex^{-1}	2.1	2.1	2.3
伸长率/%	41.52	43.22	3.78
沸水收缩率/%	6.5	6.8	4.4
回潮率/%	2.8	3.0	2.9
网络度/（个/m）	35	31	28
卷曲收缩率/%	17.57	21.75	25.42
卷曲模量/%	10.10	13.12	15.26
卷曲稳定度/%	86.69	89.95	90.26

2.3 改性

与聚酰胺6一样，聚酰胺66有着许多优良的性能，但也存在着类似的缺点。所以，在日常使用中，需要对聚酰胺66加以改进，以适应各种要求。常用的改性方法为物理改性和化学改性。

2.3.1 物理改性

1）纤度改变　纤度改变主要都是通过改变纺丝条件来实现的，有细旦化和粗旦化两种。333.3 dtex/12f 粗旦长丝，单丝纤度达到27.8 dtex，主要用于尼龙搭扣底板。细旦单丝纤度在0.9～1.7 dtex之间，是仿真丝面料的良好原料。

2）异形截面　与聚酰胺6一样，聚酰胺66的异形丝都是通过改变纤维截面来实现的。一般有三角形、四角形、三叶形、多叶形和中空形等，达到折光、耐污、保暖等不同的效果。杜邦公司通过异形纺丝技术生产出了高性能的 Hyten 纤维。hyten 是一种高强度、高纤度的聚酰胺66单丝，其单丝截面为球头扁柱形，宽高比为3，抗屈挠性好，节省橡胶；还可以降低弯曲刚度，因此 Hyten 压延时耗能减少30%，黏合剂成本依 Hyten 添加比例不同可减少10%～15%。Hyten 还可以改善轮胎的使用性能，提高耐久性，降低行驶温度，并提高胎面的耐磨性，节约燃油以及在不损害行驶性能的情况下改善操作性能，特别是 Hyten 纤维的高模量和低收缩率赋予轮胎良好的尺寸稳定性，使其可以在子午胎中应用。

3）共混改性　这是现在最为常见的改性方法。它可以赋予聚酰胺纤维本身不具备的性能。如美国杜邦公司开发的"Antron-Ⅲ"产品是混有有机导电材料的聚酰胺 BCF 膨体长丝，其混纤比率为1%～2%，其中的有机导电纤维是由含有炭黑的聚乙烯为芯层，聚酰胺66为皮层的复合纤维，其比电阻为 10^3～$10^5\Omega$·cm，该产品已广泛用于 BCF 簇绒地毯。

为改善尼龙-66的耐热性能，我国银口化学纤维厂的科研人员通过在纤维内添加0.15%～0.4%的防热抗氧化剂，其中含有醋酸铜10～15、KI 0.5～5、稀土金属硬脂酸盐90～120（比率），从而制得了耐高温和抗氧化的尼龙-66纤维。

韩国的 Tong Yong Nylon 发现，在尼龙纤维连续长丝束的制备中混入金属元素0.1%Ag、0.12%Cu、0.09%Zn 和1.0%～1.5%软性陶瓷粒子，平均尺寸0.75 μm、95%的粒子尺寸小于或等于2 μm 时，可获得具有抗菌性能的尼龙纤维。2-溴肉桂醛和[2-(3,5-二甲基吡唑)]-6-4-苯基吡啶，也是众所周知的卫生剂，被聚酰胺66吸附后，具有抗菌效果，可抑制白癣菌增长。

如美国杜邦公司的 N-44G 改性聚酰胺纤维，由聚酰胺66/聚间苯二甲酰己二胺共混，该产品能显著改善聚酰胺帘布轮胎的"平点"效应。

4）涂层　在抗静电纤维方面，法国的 R Sat SA 公司通过以形成导电层的专利技术，使 CuS 分散到尼龙-66纤维的外表面，从而形成永久性和完全一体化薄层的技术，生产出了 Rhodiastat 导电纤维，而且该产品使用时的重量轻于其他竞争性产品。国内科学家以共聚酰胺为黏结剂，添加35%左右的乙炔炭黑，以甲酸-甲醇等为溶剂制成导电胶浆，涂覆在尼龙基纤上，可形成连续、光滑、牢固、具有良好的导电性能和良好的纤维物理力学性能的导电纤维。

5）工艺改进　一般化纤中使用的 PA66 树脂的分子量与拐点位置距离较远。（对于大多数纤维来说，其抗拉伸强度和弹性模量随分子量增大而升高，但在拐点位置之后，两者趋于稳定，原因是分子末端对张力条件下分子链滑移的影响随分子量的增大而减弱），使用树脂增黏是提高纤维性能的有效方法，但高黏树脂的可纺性差，为解决这一问题，杜邦公司、旭化成公司在高黏树脂中添加 LiCl 等添加剂，提高可纺性，得到了用于子午胎的帘子线。

日本旭化成公司在生产普通聚酰胺66工业用丝的生产装置（连续缩聚直接纺丝）上，通过技术工艺改进，生产出了超高强工业用丝（T-5丝）。目前，日本已广泛使用强度达10.0～10.5 g/den 的帘子线，最新开发的帘子线强度可达12.0～15.0 g/den。杜邦公司采用高黏度切片纺丝法也生产出了T-802丝。日本的旭化成工业通过改进生产工艺，制备了高强高韧度尼龙-66纤维。具体方法为：尼龙-66熔纺，经固化后上油，纤维绕到55℃的拉伸辊上4圈，随后纤维绕在190℃的热辊上6圈，最后纤维绕在200℃的拉伸辊上8圈，纤维的卷绕速度为3 000 m/min，使 R_f/R_t = 5.09/5.54，dv/dx = 174.5 min^{-1}，这样获得的复丝，其强度即可达到10.35 g/den，且100万米内的毛丝数仅为2个。

2.3.2 化学改性

1）共聚　英国有报道指出，尼龙-66盐和1:1混合的5-锂磺基间苯二甲酸酯/己二胺制成磺化含量9 791×10^{-6}的共聚物与尼龙-66聚合物一起熔融混合可以纺制成抗污纤维。

2）接枝　表面改性方面，英国的 Y.Seo 等利用离子束辅助气体反应技术，在活性氧环境下使用低能离子束使 HDPE 上接入官能团，改善了与尼龙-66不易混合的高密度聚乙烯的表面分散粒度，使得 HDPE/尼龙-66混合物的物理和界面性质有所变化。

英国报道，如果将聚（二甲基硅氧烷）、PDMS、含环氧基或羧酸活性基团通过尼龙上的氨基接枝到纱线表面，两股交叉的尼龙-66纤维的界面摩擦系数将会降至改性前的1/6。

日本市川合成化学公司生产了具有良好滤水性、压缩弹性回复率及耐磨性和耐污性尼龙纤维，用于制作造纸毡。它是通过对尼龙纤维网用致电离射线辐射引起纤维链的交联，或用尼龙和交联剂的混合物熔融纺丝而制成纤维网，或用酚和甲醛的初始缩合物处理纤维网。制备成 η 为 74 mPa·s 的尼龙-66纤维的梳理网，再在经屏蔽的室内用 20 mrd 剂量的 γ 射线照射，然后与用尼龙-6单丝制成的织物一起针刺而制成含有 η 为 86 mPa·s 的尼龙-66纤维毡，其渗水率为90 mg，沾污量为1.7%。

3）交联　PA树脂化学改性的另一种方法是在树脂中加入微量三元胺、三元羧酸等支化交联剂，使纺丝过程中在纤维内部产生部分化学交联点，大大提高纤维的抗张强度和抗张模量，改善纤维的耐热和抗蠕变性能，在热加工过程中，力学性能保持率较高。

2.4　用途

1）聚酰胺66复丝　可用于针织和机织，生产袜子、头巾、内衣、衬衣、运动服、尼龙绸、被面及家庭装饰布。

2）聚酰胺66弹力丝　用于针织，可生产袜子、手套、运动衫、双面针织物以及各种编织物，还可生产健美裤、短上衣、滑雪服、游泳衣和衬衣等机织织物。

阿克佐诺贝尔公司的Enka系列尼龙-66纤维可用于制作充气空气袋。采用这种纱线织成的低密度织物可减轻重量，并且在500 Pa压力下，其空气渗透率小于10 dm/min。这种纱线的低收缩变形丝适于制作有涂层的空气安全袋。

3）聚酰胺66产业用丝　聚酰胺66纤维在产业上主要用作轮胎帘子线、传送带、水龙带等橡胶增强材料，其次制作渔网、绳索、帆布、缝纫线等。其特点是高强、耐磨、耐疲劳、耐冲击、耐热等。聚酰胺66纤维的强度从开发初期（1959年）的7cN/dtex一直上升至10 cN/dtex，由于纤维轻量、高强的特点，一直用于卡车、汽车等斜交帘子线、飞机用帘子线等。近几年，在缓冲用空气袋方面有大幅度增长，充分显示了尼龙-66强度高、耐磨性好、耐冲击、耐熔融的特点，模量低，冲击时的安全性高。

4）聚酰胺66 BCF　聚酰胺66 BCF主要用于地毯和装饰布。从性能上看，聚酰胺66地毯耐踩、防虫蛀、不发霉、颜色鲜艳、不起球，是家居、办公场所、宾馆、饭店、汽车用地毯的良好原料。

3　聚酰胺46

早在1938年美国的Carothers提出了聚酰胺46的合成方法，第一次合成出聚酰胺46聚合物，但未实现工业化，从那时起几十年内，有关聚酰胺46的合成及性能的研究几乎处于停滞状态。其主要原因有两个方面，一方面是采用传统方法难以合成高分子量聚酰胺46，由于聚酰胺46的熔点高，采用熔融缩聚时，在高温下缩聚易发生氧化分解和热分解反应，以及可能发生1，4－二氨基丁烷（DAB）的环合等副反应；采用溶液缩聚，则反应速度很慢；采用制备聚酰胺66的技术，只能得到棕黑色的低分子量聚酰胺46。另一方面是1，4－二氨基丁烷来源少，价格昂贵，使得聚酰胺46的开发进展缓慢。

1979年，Gaymans等研究出一种新的缩聚方法——固相缩聚法，并制得了高分子量的聚酰胺46。特别是Jaeobs等成功地开发出以丙烯腈为原料合成DAB的技术路线。一举解决了聚酰胺46原料短缺的问题，从而揭开了聚酰胺46开发史上新的一页。

荷兰国家矿业（DSM）公司与Gaymans等共同协作，推进了聚酰胺46合成工业化的进程。1985年底，DSM公司建立了150t/a的中试装置，并成功开发了工业化技术。该公司在1989年建成了20kt/a的生产装置，日本合成橡胶公司进口DSM的聚酰胺46，进行了广泛的应用研究，进而为聚酰胺46的生产做准备。尤尼吉卡公司亦与DSM公司签订了协议，共同开发聚酰胺46，从而为聚酰胺46的商品化奠定了基础。

3.1　结构与性能

3.1.1　结构

学名：聚己二酰丁二胺

俗称：尼龙-46

英文名称：polytetramethyleme adipamide 或 Nylon 46(PA46)

（1）分子结构

结构式：$\left[NH(CH_2)_4NHCO(CH_2)_4CO \right]_n$　(3.6-6)

聚酰胺46由高极性酰胺基基团构成，结构与聚酰胺66相近，分子链相互缠结，其重复单元如上式所示，每两个相邻的酰胺基团呈对称排列，其间四个亚甲基有规律地分隔。因此，相邻酰胺基团的间距相等，整个分子结构的对称性很高。

依据反应条件的不同，可得到不同分子量的产物。由于聚酰胺46不像聚酰胺66那样形成三官能团的二聚体，所以其聚合产物中不易形成分支或凝胶结构。

聚酰胺46与聚酰胺66相比，其分子链中的碳原子数目较少，酰胺基浓度较高。这一结构特点导致聚酰胺46具有较好的涂装性，同时，也具有一定的吸湿性。

从聚酰胺46大分子链的结构来看，在聚酰胺46的聚集体中，大分子链之间可能形成氢键，这种氢键的存在，使得大分子间产生较强的结合力，也是导致聚酰胺46耐热性良好的因素之一。

（2）超分子结构

由于聚酰胺46具有对称的结构，即分子链中酰胺键之间有规则地排列着四个亚甲基。这种完全规整性的排列使其分子链在晶格中能形成两种排列方式，一种为 α 型三斜晶系的平行结构，另一种为 β 型单斜晶系的反向平行结构，两种结构可同时存在，使聚酰胺46具有高的结晶度。

对聚酰胺46晶体进行X射线衍射分析和红外光谱分析，发现它的晶面间距：$d_{010}=0.37$ nm，$d_{100}=0.43$ nm 及红外吸收都符合一般具有 α 结构晶型聚酰胺类纤维的特征，也就是说聚酰胺46晶体结构为 α 晶型。

聚酰胺46成品纤维同聚酰胺6和聚酰胺66成品纤维相比，具有更高的结晶度和密度，较小的长周期和无定形区尺寸，晶粒尺寸和取向度则相差不多，见表3.6-23。聚酰胺46纤维的形态结构是由较快的结晶速率和片状晶片的形成所决定的。经研究发现，中间层片晶链结构的热运动具有稳定性是使聚酰胺46纤维尺寸稳定的内在因素。

表3.6-23　聚酰胺46纤维的超分子结构特征

密度 /g·cm^{-3}	结晶度 /%	最大结晶速率/s^{-1}	双折射 /10^{-3}	晶粒尺寸 /nm	长周期 /nm	无定形尺寸 /nm
1.18	45	8	63	6.3	8.4	2.1

3.1.2　性能

1）聚酰胺 46 的一般性质　PA46 对称性的化学结构决定了聚合物的结晶形态和物理性质。与聚酰胺 66 和聚酰胺 6 相比，聚酰胺 46 具有结晶度高、结晶速率快、熔点大、密度大、耐化学药品能力强等特点。

表 3.6-24 列出了聚酰胺 46 的物理性质。聚酰胺 46 的重均分子量范围为 22 000 ~ 23 000。表 3.6-24 中的相对黏度值是 10 kg/m^3 的聚合体溶液，在 96% 的浓硫酸中采用乌贝洛德黏度计（Ubbelchde viscometry）测定的，并计算出比浓对数黏度和黏均分子量，聚酰胺 46 的熔融温度（T_m）为 290℃，远高于聚酰胺 66（262℃）和聚酰胺 6（222℃）的熔融温度。聚酰胺 46 的结晶温度（T_c）265℃和玻璃化温度（T_g）82℃也高于聚酰胺 66 和聚酰胺 6。表 3.6-24 中的 T_m、T_c 和 T_g 是采用 DSC 热分析法测定的。聚酰胺 46 的 $\Delta T=(T_m-T_c)$ 值较小，说明其结晶速率比聚酰胺 66 和聚酰胺 6 快。从纤维成形的角度来说，由于聚酰胺 46 的结晶速率快，熔融纺丝和纤维加工有困难。

表 3.6-24　聚酰胺 46 物理的物理性质

项目	单位	数值
相对黏度		3.30
比浓对数黏度		1.46
黏均分子量		22 000
熔融温度 T_m	℃	290
结晶温度 T_c	℃	265
熔融温度与结晶温度之差	℃	25
玻璃化转变温度 T_g 相对湿度 0%	℃	82
65%		5
熔化热	J/g	98
密度	g/cm^3	1.18
回潮率	%	4.5 ~ 5.0

聚酰胺 46 的密度（1.18 g/cm^3）高于聚酰胺 66 和聚酰胺 6（1.14 g/cm^3），因为聚酰胺 46 具有紧密的分子结构，聚酰胺的吸湿范围为 4.5% ~ 5.0%（20℃，65% RH），而大于聚酰胺 66 和聚酰胺 6（3.5% ~ 4.5%），这是由于酰胺基的增加引起的。

2）聚酰胺 46 的热性能　聚酰胺 46 的热性能见表 3.6-25。由表 3.6-25 可知，聚酰胺 46 的熔点比聚酰胺 66、聚酰胺 6 分别高出 28℃和 67℃，因而在高温下显示出极好的性能，这为开发聚酰胺 46 在特殊领域的应用提供了依据。

表 3.6-25　聚酰胺 46 的热性能

T_m/℃	T_c/℃	ΔH_f/（J/g）	T_a/℃
290	265	98	78

3）聚酰胺 46 的力学性能　由图 3.6-13 可知聚酰胺 46 具有与聚酰胺 66 相似的应力-应变曲线，都呈现出“S”形，而且聚酰胺 46 更强韧，特别是随着温度的上升，聚酰胺 66 曲线下降较多，聚酰胺 46 则下降较少，这说明聚酰胺 46 的强度、韧度等比聚酰胺 66 好，特别是在高温下更明显。

从图 3.6-14 可以看出，聚酰胺 46 在 200℃处理 6 h 以上时，其强度下降在 10% 以内；而聚酰胺 66 和聚酰胺 6 则下降较多。这再次预示了聚酰胺 46 具有良好的热性能。

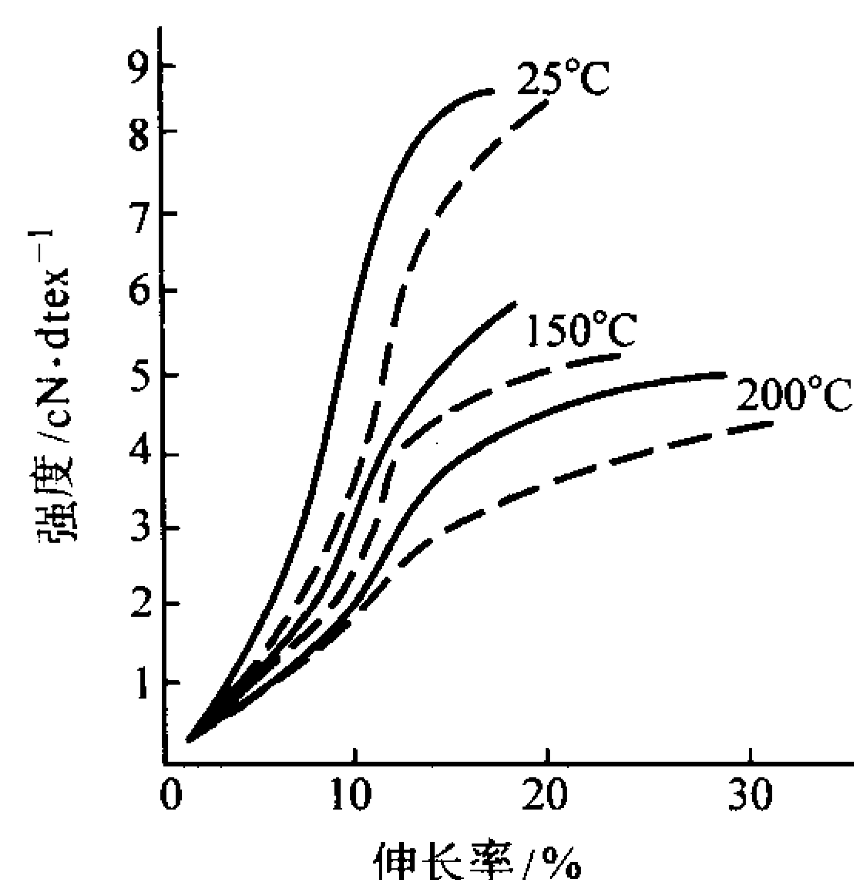


图 3.6-13　不同温度下聚酰胺 46 和聚酰胺 66 的应力-应变曲线
— 聚酰胺 46；--- 聚酰胺 66

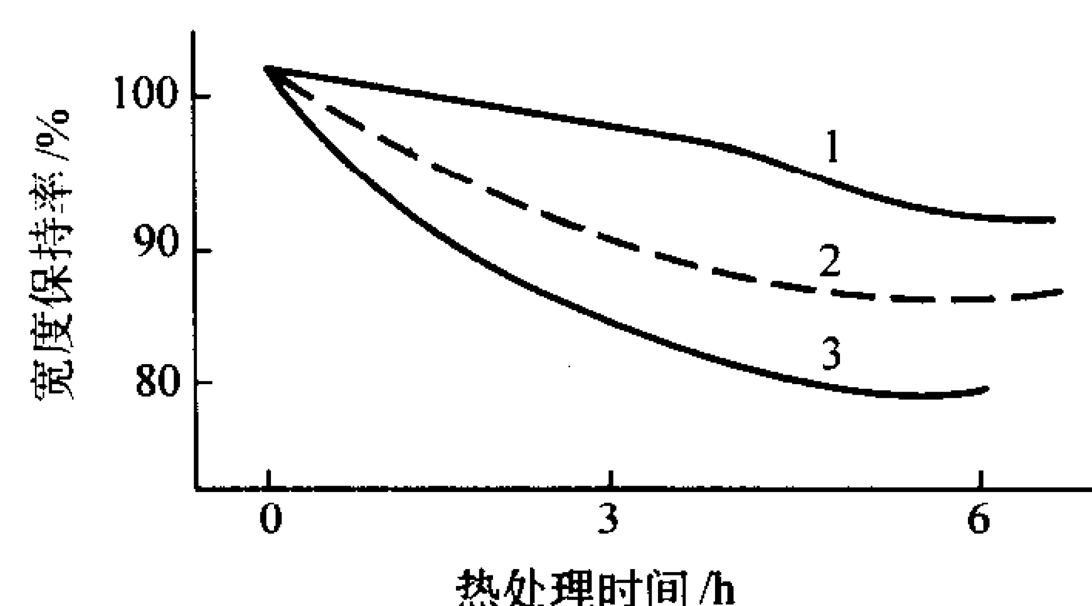


图 3.6-14　三种聚酰胺纤维的热稳定性
1—聚酰胺 46；2—聚酰胺 66；3—聚酰胺 6

图 3.6-15 所示为三种聚酰胺的热收缩曲线。由图中可知，聚酰胺 46 在受热时尺寸很稳定，在 200℃范围内其热收缩低于 5%，而聚酰胺 66 和聚酰胺 6 则大得多。聚酰胺 46 的沸水收缩率也明显低于聚酰胺 66 和聚酰胺 6，说明其尺寸稳定性较好。

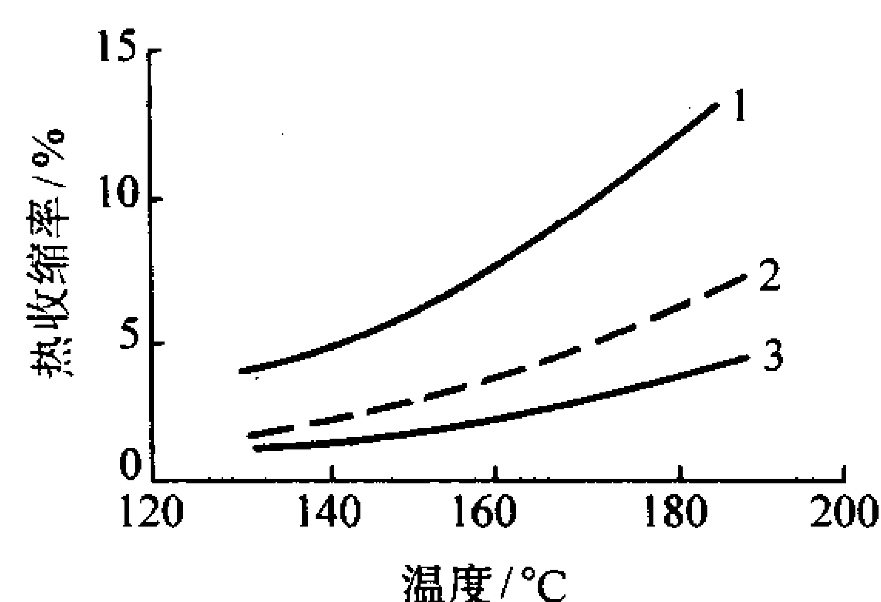


图 3.6-15　三种聚酰胺纤维的热收缩
1—聚酰胺 6；2—聚酰胺 66；3—聚酰胺 46

图 3.6-16 所示为纤维的弹性模量与温度关系。尽管聚酯、聚酰胺 66 和聚酰胺 6 低温时模量都比聚酰胺 46 高，但随着温度的升高，它们的模量下降很快，在 130℃以上时聚酰胺 46 纤维的模量已属最高。

4）聚酰胺 46 的黏弹性能和蠕变性能　图 3.6-17 所示为聚酰胺 46 和聚酰胺 66 的损耗模量 E'' 和动态模量 E' 对温度的依赖关系。由图可知，聚酰胺 46 的 E' 在高温时一直高于聚酰胺 66，而且 E' 突然下降时的值也是聚酰胺 46（近 100℃）高于聚酰胺 66（近 70℃）。这说明聚酰胺 46 比聚酰胺 66 有更好的高温黏弹性能。

图 3.6-18 所示为聚酰胺 46 与聚酰胺 66 的蠕变性能。聚酰胺 46 的抗蠕变性能很好，即聚酰胺 46 有更好的尺寸稳定性，即使在动态载荷下也是如此。

5）聚酰胺 46 的溶解性　聚酰胺 46 除少量几种溶剂可溶解以外，在一般溶剂中既不溶解也不溶胀，具有较好的抗溶剂特性，见表 3.6-26。

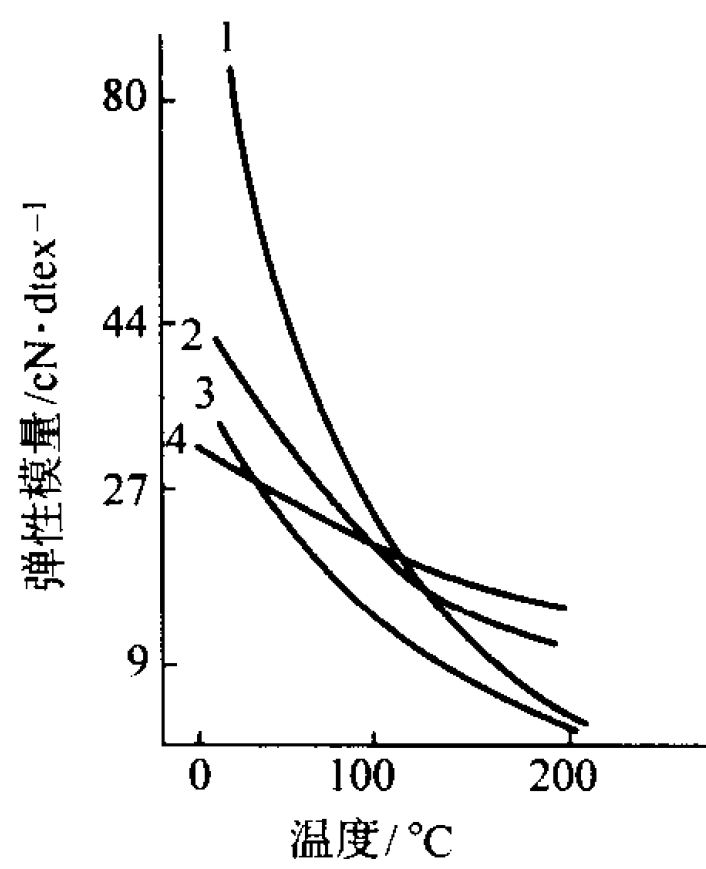


图 3.6-16 聚酯和三种聚酰胺纤维的弹性模量

1—聚酯；2—聚酰胺 66；3—聚酰胺 6；4—聚酰胺 46

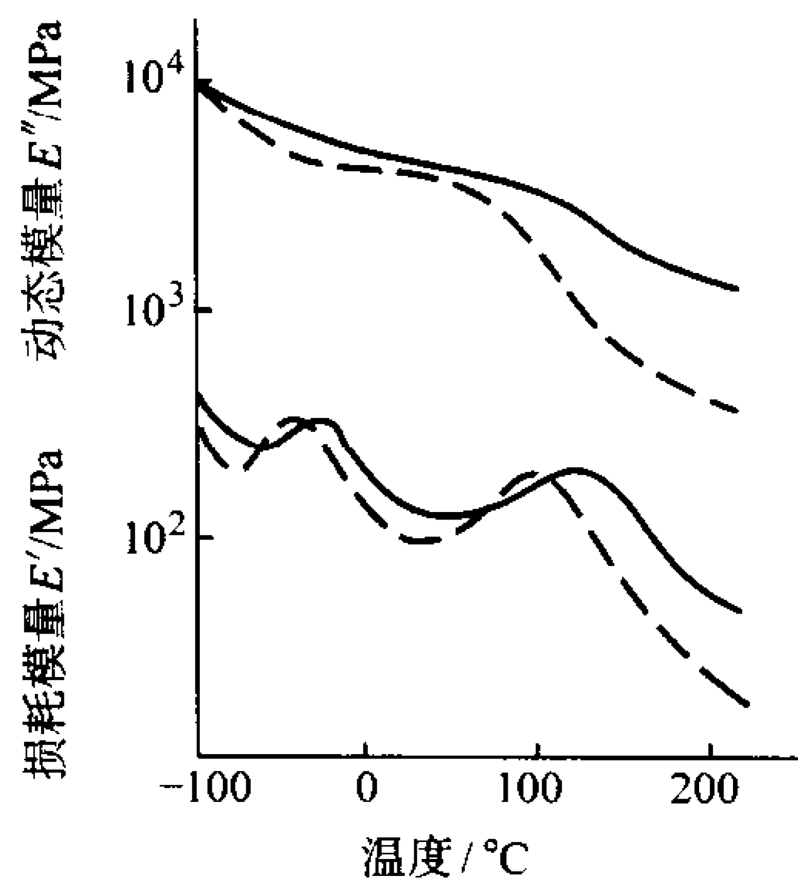


图 3.6-17 两种聚酰胺纤维的黏弹性能

— 聚酰胺 46；--- 聚酰胺 66

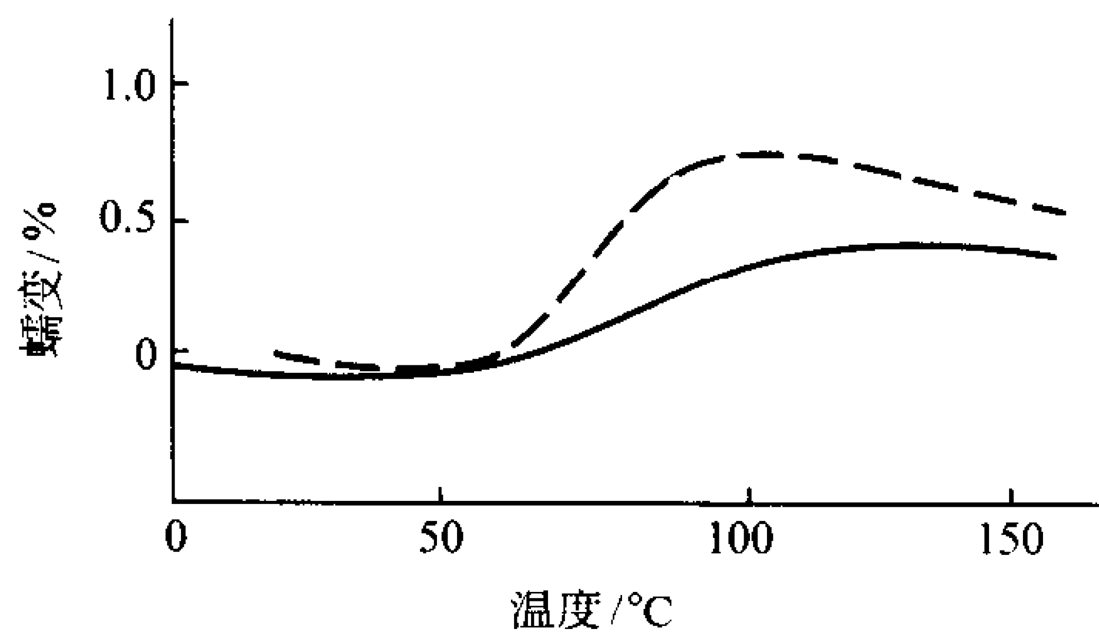


图 3.6-18 两种聚酰胺纤维的蠕变性能

— 聚酰胺 46；--- 聚酰胺 66

表 3.6-26 聚酰胺 46 的耐溶剂特性

溶剂	溶解性	溶剂	溶解性
$CHCl_3$	不溶	氯乙酚	不溶
甲酚	沸腾时可溶	甲酸（90%）	可溶
环己烷	不溶	水	不溶
环己醇	不溶	二甲苯	不溶
乙醇（80%）	不溶	DMF	不溶
H_2SO_4（96%）	可溶	$CHCl_3/CH_3OH$（88/12）	不溶

6）吸湿性 聚酰胺中的酰胺基是亲水性的，吸水性较强。聚酰胺 46 分子链中的酰胺基浓度比聚酰胺 6 和聚酰胺 66 高，其吸水率也较它们大，但聚酰胺 46 吸湿后的尺寸变化率和物性变化却比聚酰胺 6 要低得多。如图 3.6-19 所示，在温度 23℃、湿度 65%的标准状况下，它与聚酰胺 66 的吸水率相同。

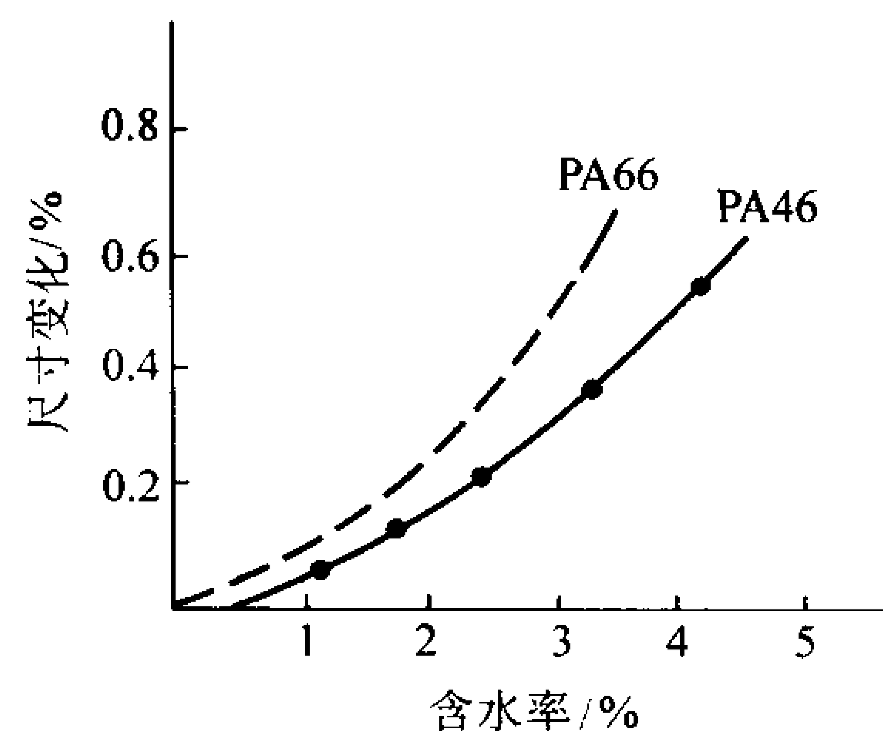


图 3.6-19 两种聚酰胺纤维吸水时尺寸变化的比较

— 聚酰胺 46；--- 聚酰胺 66

3.2 品种

聚酰胺 46 可以进行熔融纺丝，制备聚酰胺 46 长丝、短丝和丝束，但从目前所开发的聚酰胺 46 纤维的用途来看，市场上以产业用长丝为主。如用作缝纫线的 70den/16f 长丝，用作轮胎帘布的 940dtex/2f 长丝。当然有关用作毛毡、过滤材料等的短纤也有研究，但尚未公布具体结果。

由于聚酰胺 46 在熔融阶段具有熔融温度高、结晶速率大以及热稳定性差的特点，因此熔融纺丝的可纺性差。表 3.6-27 中的聚酰胺 46 纤维样品采用纺拉成形法，作为对照的聚酰胺 66 和聚酰胺 6 纤维可以在市场上买到。丝束的成形条件为：聚酰胺 46 干切片由 DSM 提供，切片由螺杆挤出机挤出，然后在 300～310℃的条件下通过 140 孔喷丝头纺丝。纺丝速度为 300～500 m/min，纺丝成形的丝束连续通过两个拉伸区，拉伸有三个拉伸辊，通过二级拉伸。

表 3.6-27 纤维的物理性能

项目	单位	聚酰胺 46	聚酰胺 66	聚酰胺 6
规格	den/f	840/140	840/140	840/140
断裂强度	N	79.9	79.2	79.8
强度	cN/den	951	9.43	9.50
断裂伸长率	%	19.0	19.2	19.5
弹性模量（室温）	cN/den	37	3	34
弹性模量（120℃）	cN/den	24	17	12
沸水收缩率	%	4.7	8.5	13.5
沸水收缩率（160℃）	%	2.4	4.0	7.5
沸水收缩率（180℃）	%	3.5	6.8	13.5
沸水收缩率（200℃）	%	5.0	9.0	熔融
热处理后的强度保持率（200℃、6 h）	%	90	85	80
热处理后的强度保持率（240℃、15 h）	%	65	熔融	熔融

拉伸温度 100～130℃和 240～260℃，总拉伸比为 5.0～6.0，拉伸丝束通过 1 500～3 000 m/min 卷绕辊卷取。

由表 3.6-27 可知，840 den/140f 聚酰胺 46 纤维的断裂强度为 7.99 kg，9.51 den/g 的强度高于商业化的聚酰胺 66 和聚酰胺 6。聚酰胺 46 纤维的强力也高于商业化的 PET 纤维（9.5 g/den）。

聚酰胺 46 纤维的沸水收缩率和热收缩率均低于聚酰胺 66 和聚酰胺 6。在较高温度时聚酰胺 46 纤维的弹性模量高于聚酰胺 66 和聚酰胺 6，尤其高于 PET。聚酰胺 46 纤维的热的稳定性好，其纤维经过热处理后强度保持率优于聚酰胺

66 和聚酰胺 6。

聚酰胺 46 纤维的 T_m 为 290℃，因此在 240～250℃时不会出现熔融状态。

通过动态模量试验发现，高于 100℃时，聚酰胺 46 纱线变形的力大大超过聚酰胺 6 和聚酰胺 66。在室温下，聚酰胺 46 纱线的模量比聚酰胺 6 和聚酰胺 66 低，原因是聚酰胺 46 带有相对多的酰胺基，吸湿性更强。这使聚酰胺 46 织物更柔软，并且更易折叠，从而它的包装体积更小。

3.3 改性

3.3.1 物理改性

1）共混改性改善聚酰胺 46 的可纺性　为抑制聚酰胺 46 的快速结晶，可向聚酰胺 46 熔体中加入少量钡化合物，作为异相成核剂，从而抑制大球晶生成，改善加工性能。

为改善聚酰胺 46 的可纺性，降低原料成本，可以将聚酰胺 46 与聚酰胺 6 或聚酰胺 66 共混进行熔融纺丝，日本专利是将 95%～100%的聚酰胺 46，相对黏度（$\eta \geq 3.3$）下与聚酰胺 6 或聚酰胺 66（$\eta \geq 2.8$）共混，使其抗拉强度大于或等于 7 cN/dtex，在沸水中收缩率大于或等于 8%和熔点大于或等于 275℃。共聚物混合后在 295～320℃下熔融、拉纺，在 280～350℃下长度为 10～25 cm，直接纺丝、固化，冷却后加润滑油，在拉伸比大于或等于 4.5 和 190～230℃下一步拉伸和在 300～400℃、5～8 kg/cm² 蒸汽流下拉伸。例如，将聚酰胺 46（$\eta = 3.4$）和聚酰胺 6（$\eta = 3.5$）以 93:7 混合，使四亚甲基己二酰胺含量达 93%，经上述工艺制成 486dtex 纤维，强度为 7.5cN/dtex，沸水收缩率为 8.2%，熔点为 286℃。

2）共混改性制备阻燃纤维　聚酰胺 46 在分子结构中具有含氢的酰胺基，因而具有良好的阻燃性。按 ASTM D635 试验属自熄类，按美国 UL 标准，聚酰胺 46 为 UL94V－1 或 V－2 级。通过添加阻燃剂可进一步达到 V-0 级。

按树脂 100 份、溴化酰胺 5～50 份及含锑的酸盐 3～30 份混合可制成阻燃型聚酰胺。例如，用 PA46 树脂 100 份、二（2，4，6－三溴苯）四苯胺 30 份和锑酸钠 8 份混合，在 60℃下混炼，在 80℃下干燥 5 h，造粒、喷射注塑，成品具有 UL94FR 的 V－0 级阻燃性，应用目标为电子产品。与市售 PA46 品种比较，新开发的产品尺寸稳定性明显提高，吸湿性和模塑收缩性也被列为最佳品级。

3）共混改性制备导电纤维　聚酰胺 46 纤维在纤维轴向有导电芯层，芯组分或填充层为导电炭黑、碳纤维或金属粒子，其数量占全部纤维重量的 30%。

3.3.2 化学改性

由于聚酰胺 46 聚合物熔点高，结晶速率较快，而且在熔融状态下热稳定性不太好，因而其可纺性大受影响。解决方法之一是采取聚合物改性，即添加己内酰胺、十一烷内酰胺等进行共聚，从而降低熔点，抑制结晶化，进而改善纤维的物理性能，但添加量不宜过高，应控制在 15%以下。

3.4 用途

聚酰胺 46 具有高对称链结构，而且每一给定链长度上比其他聚酰胺有更多的酰胺链节数，从而使聚酰胺 46 具有高熔点、高热容、高结晶速率和高结晶度，具有高电阻和高柔软性、优良的回弹性、耐磨性、尺寸稳定性、良好的耐化学药品性和对橡胶的黏着性，以及低蠕变、低收缩率和良好的力学性质。以聚酰胺 46 制成的纤维可应用于空气袋、轮胎帘子线、工业橡胶制品、缝纫线、耐磨纤维和过滤织物等。由于聚酰胺 46 出色的性能使其在工业上具有广泛的应用前景。总之，随着人们对聚酰胺 46 纤维材料的深入研究，聚酰胺 46 会越来越多地应用于各个领域，成为聚酰胺纤维系列中较有开发前景的品种。

3.4.1 缝纫线

缝纫线一方面要求在加工时耐高温性（针温很高），具有良好的韧度和均匀的摩擦性能；另一方面要求在应用时有较好的尺寸稳定性，能经受沸水、干热等处理。无疑，聚酰胺 46 完全可以满足要求，同时由于其熔点高于聚酯、聚酰胺 66 和聚酰胺 6，其耐高温性能也是最好的。有人研究了它们各自的缝纫性能，并用缝纫长度（定长纱线缝至断裂时的长度）来表示各自的缝纫特性。由表 3.6-28 可知，在相同条件下聚酰胺 46 纤维的缝纫长度最长，因而它是一种很好的缝纫线材料。

表 3.6-28 各种材料缝纫线的缝纫长度对照 cm

缝纫线材料	聚酰胺 46	聚酰胺 66	聚酰胺 6	聚酯
缝纫长度	800	100	30	560

3.4.2 轮胎帘子线

聚酰胺 46 在 120℃时经受 21.8cN/dtex 拉伸时不变形，在 160℃时热收缩仅为 3%，比聚酰胺 66 下降 1/3。硫化时聚酰胺 46 在 170℃无强度损失，在 180℃下仅损失 7%；而聚酰胺 66 在 163℃、1 h 处理便损失 7%的强度，因而聚酰胺 46 是一种更好的帘子线材料。更重要的是聚酰胺 46 克服帘子线平点效应比聚酰胺 66 提高 30%以上，比 PET 也略好一些，这更利于聚酰胺 46 作帘子线材料。但是聚酰胺 46 帘子线的耐疲劳性比聚酰胺 66 差，不过比 PET 要好。因此聚酰胺 46 用作斜交轮胎的帘子布可与聚酰胺 66 竞争，但必须改进帘子布的耐疲劳性。聚酰胺 46 可用于乘用车子午胎的帘子布，也可用于子午轮胎的隔离布。

3.4.3 纤维加固的橡胶制品

聚酰胺 46 具有较好的耐磨性及化学稳定性，因此可以用来制造安全带、传送带、水龙带等制品。

3.4.4 充气袋织物

新型聚酰胺 46 材料 Stanylenka 由于熔点、结晶度和熔融热焓都更高，因此其热容量更高。这种材料制成的空气袋织物可以减少空气袋膨胀时因热的粒子或气体导致织物的局部熔化。

Stanylenka 制成的高热容空气袋在应用中具有以下优点。

1）未涂层的聚酰胺 46 织物可以代替涂层的聚酰胺 66 织物。

2）使用支数更低的纱线，可以制得性能相同但质量更轻的织物。

3）由于使用更热的气体填充，可以减少空气袋的展开、折叠次数。

用 Stanylenka 聚酰胺制成的空气袋缝纫线，具有缝纫持久性。

3.4.5 过滤材料

由于聚酰胺 46 的形状稳定性和力学性能很好，而且还有较好的亲水性和化学稳定性，可以用其织物来作为湿过滤或干过滤材料，特别适于制作在高温场合使用的过滤材料。

3.4.6 篷盖布

聚酰胺 46 篷盖布的热性能较好。聚酰胺 46 织物经 150℃的热处理后，断裂强度高于聚酰胺 66。

3.4.7 造纸干毯

图 3.6-20 所示为用于制造造纸干毯的单丝（直径 0.4 mm）的湿热稳定性。聚酰胺 46 单丝经 120℃蒸汽处理后的断裂强力保持率高于聚酰胺 66、聚酰胺 6 和 PET。图 3.6-20 中的导电纤维是双组分聚酰胺 46 的导电单丝（10^5 Ω·cm）。

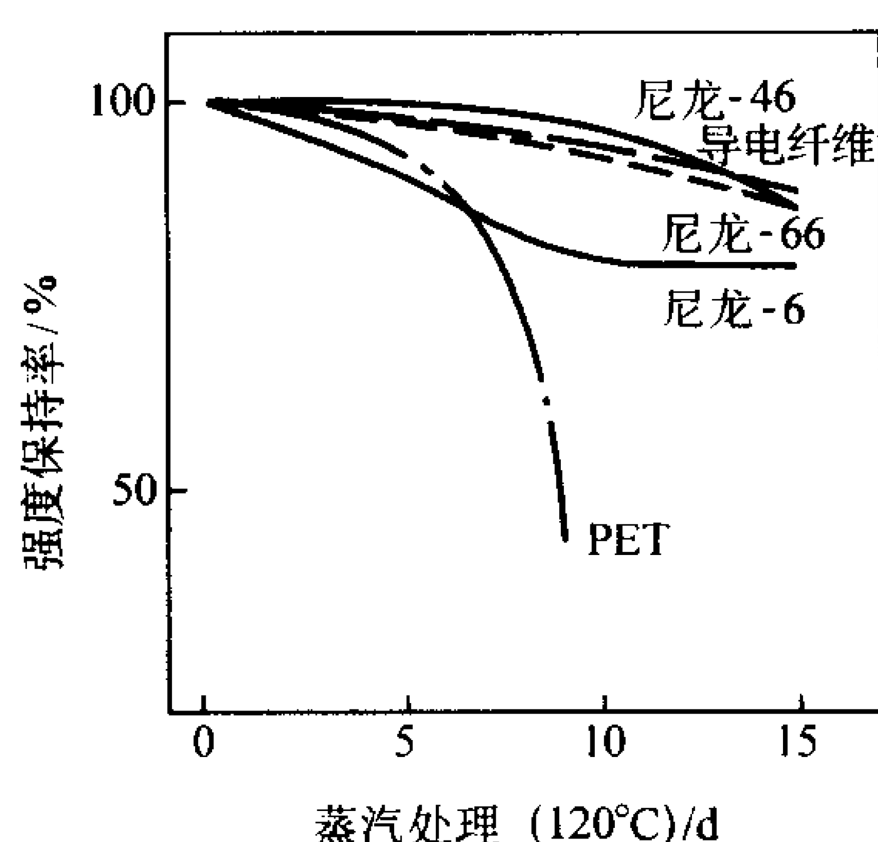


图 3.6-20 几种纤维的湿热稳定性比较

此外聚酰胺 46 还可以用于造纸时的脱水、毡化材料，在水升华高温下也能满足要求。聚酰胺 46 还可用作优质人造头发。

3.4.8 人造草坪

聚酰胺 46 纤维在纤维轴向有导电芯层，芯组分或填充层为导电炭黑、碳纤维或金属粒子，其数量占全部纤维重量的 30%，用于人造草坪。

4 聚酰胺 1010

1958 年上海长红塑料厂以蓖麻油为原料研制成功聚酰胺 1010，1961 年实现工业化生产，至今国外未见同类产品，是我国特有的高分子品种，其尺寸稳定性、耐冲击等特性优于聚酰胺 6 和聚酰胺 66。聚酰胺 1010 相对密度小、力学强度高、无声响、自润滑，具有较好的电气绝缘化、化学稳定性和流动性，因而其应用范围非常广泛。开发初期主要用作纺丝原料，现在主要是用作工程塑料。

4.1 结构与性能

4.1.1 结构

学名：聚癸二酰癸二胺

俗称：尼龙-1010

英文名称：polydecamethylene sebacamide 或 Nylon 1010 (PA1010)

结构式： $\left[NH(CH_2)_{10}NHCO(CH_2)_8CO \right]_n$ (3.6-7)

杨小震等研究了聚酰胺 1010 的红外光谱与远红外光谱，对各吸收谱带进行了归属，得到聚酰胺系列的特征谱带Ⅰ～Ⅵ，见表 3.6-29，并对碳链中—CH_2 的变形振动和碳链的骨架振动分别进行了分析与归属，对重叠谱带进行了分峰。

表 3.6-29 聚酰胺 1010 的特征吸收谱带

谱带	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
ν/cm^{-1}	1 640	1 535	1 370	1 007	690	584
归属①	ν(C═O)	β(N—H)	ν(C—N)	ν(N—CH_2)	γ(N—H)	γ(C═O)

① ν—伸缩；β—面内弯曲；γ—面外变角。

远红外光谱发现，294 cm^{-1} 为非晶谱带，105 cm^{-1} 为氢键振动谱带，333 cm^{-1} 为—C—CO—NH—C—弯曲和邻近—CH_2 链弯曲振动的偶合峰，247 cm^{-1} 为与酰胺基邻近的—CH_2 旋转振动。并发现对构象敏感的 337 cm^{-1} 和 247 cm^{-1} 谱带随结晶度的增大强度明显减弱，表明—CH_2 有序较差，造成晶格畸变。

4.1.2 性能

1）聚酰胺 1010 的一般性质　聚酰胺 1010 是一种半透明白色坚韧固体，它具有一般聚酰胺的共同特性，如高强度、优良的刚性、耐油、防腐蚀、耐磨、质轻、富有弹性和无声响等优良性能。

聚酰胺 1010 的相对密度在 1.04～1.05 之间，对一般化学物品无作用，对霉菌的作用非常稳定，对生理无毒害作用，聚酰胺 1010 经水蒸汽在 120℃下蒸煮消毒，有微量的水溶性低分子量杂质析出，经消毒后的聚酰胺 1010 可以制备医疗器械。

2）力学性能　聚酰胺 1010 密度小，表面硬度大，它具有高的抗张性、高的抗弯强度和冲击强度、高度的延性，在冲击力下不是引起断裂而是弯曲变形，而且不可逆拉伸力相当高。在拉力作用下，可牵伸至原长的 3～4 倍，经拉伸后聚酰胺 1010 个别分子链与晶子的排列变整齐，抗张强度大大提高（经拉伸后，高于拉伸极限才能断裂）。它的耐磨性很好，而且具有自润滑的性能。

3）热性能　聚酰胺 1010 一般只宜在 80℃以下才能长期使用，若短期使用最高温度为 120℃。如果在 100℃以上长期暴露在空气中与空气中的氧接触会发生氧化，分子链断裂，使制品逐渐呈现黄色，力学强度下降。温度越高，则强度下降越迅速。

熔融态的聚酰胺 1010 与氧接触更易引起氧化分解，很快就变成黄色，并且颜色逐渐变深，转为棕色。当温度继续升高聚酰胺 1010 则焦化，并散发出一种类似羊毛、动物体烧焦的气味。聚酰胺 1010 与火焰接触，燃烧时发出蓝色火焰和上述难闻气味。

聚酰胺 1010 具有良好的耐寒性，在 -60℃情况下，能保持一定的力学性能。

聚酰胺 1010 的热性能见表 3.6-30。

表 3.6-30 聚酰胺 1010 的热性能

熔点 /℃	马丁耐热温度/℃	维克耐热	热膨胀 /℃	热导率 /[kcal/(s·cm)]	耐寒 /℃	收缩率 /%
200～210	45	140～160	$(14\sim16)\times10^{-4}$	1.0～4.0	-60	1.2～1.5

4）耐候性　聚酰胺 1010 因含有酰胺基团，经太阳光的照射，受紫外线的长期照射，会使分子链受到破坏，引起力学性能的降低。但是经实践证明，强度下降并不太显著。

5）吸水性　凡是聚酰胺产品，由于酰胺基团的存在，都具有吸水性。这对于制造民用纤维是有利的因素，纤维吸水性好，人穿了就舒服。聚酰胺 1010 是由 10 个碳原子的胺与 10 个碳原子的酸缩聚而成的，碳链较长，吸水性显得小得多，只有 1% 左右。所含水分经常压或真空干燥能被除去，但是如果经干燥的聚酰胺 1010 再置于空气中，仍能吸收水分直至平衡。

6）溶解性　聚酰胺 1010 对于大多数化学药品具有良好的稳定性，它不溶于大部分非极性溶剂，如碳氢化合物、脂类等。但是对于强极性溶剂如苯酚、甲酚、浓硫酸、蚁酸、水合三氯乙醛及酰胺等不稳定，容易被溶解。某些盐类如氯化钙、氯化镁等加入到醇中，由于它的解离作用，也是聚酰胺 1010 的良好溶剂。一般低级醇如甲醇、乙醇在常温下不能溶解聚酰胺 1010，但在高温下 120～170℃能溶解聚酰胺 1010，冷却后析出粉末状的聚酰胺 1010，在生产中用乙醇在高温高压下（170℃、17 atm）可制备聚酰胺 1010 粉末。

聚酰胺 1010 在强极性溶剂中在常温溶解缓慢，如加热搅拌，溶解速度增快，加热制得的聚酰胺 1010 溶液冷却后析出胶状透明聚酰胺 1010。对于具有氧化性能的溶剂如浓硫酸等，在高温下可氧化裂解，使聚酰胺 1010 溶液的颜色发黄变深。其他具有强氧化性的化学药品都能破坏聚酰胺 1010 缩聚体的分子结构。聚酰胺 1010 对碱的作用比较稳定。

我国生产的PA1010的性能见表3.6-31。

表3.6-31 我国生产的PA1010的性能

性能	PA1010	测定方法
密度/g/cm³	1.04	GB 1033
饱和吸湿量（23℃，50%RH）/%	1.1±0.2	
吸水率/%	1.8±0.2	
结晶度/%	56.4	
相对分子质量	13 100	黏度法
相对黏度	1.32	
布氏硬度	10.7	DIN53456
洛氏硬度	55.8	ASTM D785
球压痕迹硬度/MPa	8.3	GB 338
拉伸断裂强度/MPa	70	GB 1040
伸长率（23℃）/%	340	
拉伸弹性模量/MPa	700	
弯曲强度/MPa	131	GB 1042
弯曲弹性模量/GPa	2.2	GB 1042
变形5%压缩韧度/MPa	53.1	GB 1041
压缩弹性模量/MPa	1 067	GB 1041
简支梁冲击韧度/（$kJ\cdot m^{-2}$）		
缺口 23℃	9.10	GB 1043
-40℃	5.67	
无缺口 23℃	458.5	
-40℃	308.3	
悬臂梁冲击强度/$kJ\cdot m^{-2}$		
缺口 23℃	5.2	GB 1843
-40℃	4.5	
定负荷变形[50℃,146.6 MPa,24 h]/%	3.71	ASTM D621
T_m/℃	204	DSC法
结晶温度/℃	180	DSC法
分解温度（T_d）/℃	328	DSC法
熔体指数/（g/10 min）	5.89	ISO1133
热变形温度（1.82 MPa）/℃	54.5	GB 1634
马丁耐热温度/℃	43.7	GB 1035
线膨胀系数/10^{-5}℃$^{-1}$	12.8	GB 1036
维卡软化点[5 kg,(12±1)℃/6 min]/℃	159	GB 1633
水平燃烧性	Ⅱ级	GB 2048
表面电阻/Ω	4.73×10^{13}	GB 1410
体积电阻率/Ω·cm	5.9×10^{15}	GB 1410
介质损耗因素/MHz	0.072	GB 1409
介电常数（23℃）/MHz	3.66	GB 1409
介电强度/$kV\cdot mm^{-1}$	21.6	GB 1409
耐电弧性/s	70	GB 1411
塔伯磨耗量/mg	2.92	ASTM D1044

4.2 品种

聚酰胺1010在合成纤维工业中主要是制鬃丝（单丝）。制备方法有熔融纺丝法和挤压纺丝法。以聚酰胺1010制得的鬃丝具有高强、高弹、耐磨、吸湿性小、无毒等优良性能。聚酰胺1010经拉伸，由于分子排列整齐，强度、弹性、耐磨性有所提高。

4.3 改性

为提高性能、扩大应用，对聚酰胺1010的改性已做了大量的工作，按用量大小可分为聚酰胺1010基体的改性和聚酰胺1010作为改性剂改性其他高聚物两类；按改性方法可分为共聚、共混、填充、增强与交联等。

4.3.1 共聚

无规、嵌段共聚已用于聚酰胺1010的改性。朱诚身等研究了聚酰胺1010/聚酰胺66和聚酰胺1010/聚酰胺6的无规共聚物的组成与热力学参数的关系，并从链节单元含量与组成的关系出发，探讨了最低熔点时共聚物的组成，结果与理论值相近。有人用双羧基聚酰胺1010预聚物，经熔融缩聚制得了不同嵌段长度和不同软硬段含量的聚酰胺1010-聚ε-己内酯多嵌段共聚物；刘方新等制得了聚酰胺1010-聚四氢呋喃多嵌段共聚物，发现硬段分子量愈大，刚性愈好。

4.3.2 共混

在聚酰胺1010的改性中，共混最多，主要分为两类，一类是与通用高分子的共混，及其界面改性剂的应用。如聚酰胺1010与PE（聚乙烯）和接枝PE（GPE）的共混增韧；GPE对PE和聚酰胺两不相容体系起界面活性剂作用；氯磺化PP（聚丙烯）对聚酰胺1010/PP的增容作用；加入5种不同的马来酸酐接枝率的GPE与聚酰胺1010共混物的等温结晶动力学等。另一类是液晶材料增强聚酰胺1010，如聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）/聚酰胺1010复合体系，发现PPTA含量为6%时，结晶温度、结晶度等有极大值；热致液晶共聚酯与聚酰胺1010的溶液共混，其含量为30%时由分散相变为连续相。还有人研究了PC（聚碳酸酯）/聚酰胺1010的流变行为与热稳定性，聚酰胺6/聚酰胺1010的相分离等。

4.3.3 填充

矿物填充聚酰胺1010的研究主要集中在最佳配方和工艺条件的选择、表面处理剂的选用等，并已部分投入使用。选用的填料有石墨、硅灰石、$CaCO_3$等，并研究了填充体系的流变性。

4.3.4 增强

各种纤维增强聚酰胺1010已有较系统的研究，如碳纤、玻纤、混杂纤维增强原位固态缩聚聚酰胺1010，研究了其性能、破坏形态和熔化行为。结果表明纤维不同，界面粘接不同，其强弱对性能和破坏有很大影响；固态缩聚条件、纤维含量及产物分子量对增强体系的熔化有明显影响。还研究了短纤维增强聚酰胺1010的界面形态与摩擦磨损性能。

4.3.5 交联

主要研究了γ射线辐射交联聚酰胺1010的结晶行为、聚集态结构及其对结晶温度的影响等。发现经γ射线辐照后使用温度可提高到240℃；结晶速率降低，过冷度增大，初级结晶阶段短，但机理无明显改变，结晶温度随辐照量增加而降低。

4.4 用途

聚酰胺1010的吸水率为1%左右，远比聚酰胺66和聚酰胺6要小。如用聚酰胺1010纺制成纤维，所制的衣服吸汗性、气透性差，穿着不舒服。所以聚酰胺1010不宜用作民用纤维。但是以它来制备鬃丝由于吸湿性小，适于制造牙刷、衣刷和代用金属的筛网等。

聚酰胺1010鬃丝用于制造牙刷、衣刷及工业用刷，坚牢耐用，使用过程中不倒毛。聚酰胺1010鬃丝还可用于编

织鱼网、绳索、各种网织物，织制筛网代替金属铜丝网。聚酰胺1010由于无毒性，对人体生理无毒害作用，可以织制滤血网，对战备有一定意义，经临床试验效果很好。

用聚酰胺1010生产的牙刷丝，刚性好，丝条硬挺，刚开始使用时不易倒毛。但是由于聚酰胺1010的回弹能力较差，在多次刷牙重复受力弯曲情况下，逐渐变形倒毛。而将聚酰胺1010与聚酰胺66共聚后，所制得的共聚牙刷丝，变形度小，屈服应变大，丝条的回弹性能好，可延迟牙刷丝的倒毛。刷牙时，感觉柔软，并富有弹性。

编写：王华平（东华大学）
张玉梅（东华大学）
叶云婷（东华大学）
曾禹星（东华大学）

第 7 章　聚丙烯腈纤维

1　结构与性能

聚丙烯腈纤维的生产有着多种生产工艺路线，所用的溶剂有无机溶剂和有机溶剂；聚合工艺有溶液聚合和水相悬浮聚合；而且聚合的单体有两种单体或三种单体，单体也可以是不完全相同的；按纺丝工艺分为干法纺丝、湿法纺丝以及最新研究开发成功的熔融纺丝，因此制备方法的不同所制得的纤维的结构和性能的差异也比较大。

1.1　结构

1.1.1　聚丙烯腈 PAN 大分子结构

在聚丙烯腈大分子链中丙烯腈单元的连接方式主要是首尾连接，如图 3.7-1 所示。丙烯腈均聚物大分子主链是由碳-碳键构成的，其主链结构如图 3.7-2 所示。

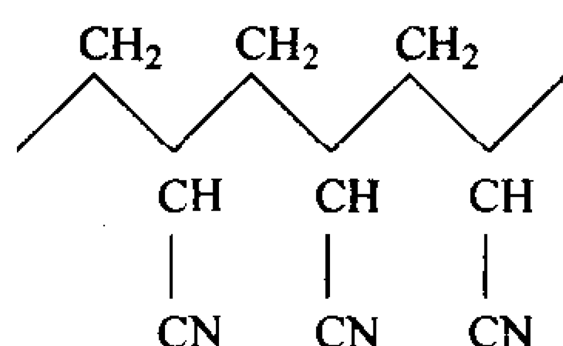


图 3.7-1　丙烯腈单元的连接方式

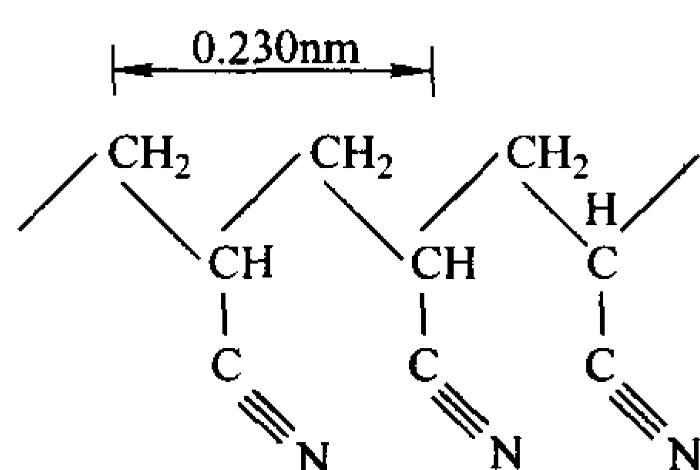


图 3.7-2　聚丙烯腈大分子的主链结构

丙烯腈中含有官能团（—CN）氰基，构成大分子内部和大分子之间的偶极子力，对大分子链的柔性、不规则螺旋构象的产生以及准晶态的形成等结构的影响关系极大。此外，由于结构的因素对纤维的耐光、耐霉、耐菌、耐化学试剂性等一系列物理和化学性质有很大的影响。

聚丙烯腈纤维大分子结构单元通常包括三种单体，是一种共聚组分。其中以丙烯腈（CH_2═CH—CN）为主，按美国纤维制品品质表示法规定，丙烯腈重量占有 85% 以上的纤维为聚丙烯腈纤维。作为主体部分的丙烯腈直接影响纤维的物理和化学性能，是聚丙烯腈纤维超分子结构的基础。通常共聚组分中第二单体的含量为 4% ~ 10%，第三单体的含量为 0.3% ~ 2.0%。

第二单体的加入破坏了大分子的规整性，从而降低了 PAN 的结晶性能，增加了纤维的柔软性，改善了纤维的拉伸性能，提高了纤维的力学强度，赋予纤维弹性和手感，有利于纤维染色性能的提高。通常随第二单体含量的增加，纤维结构逐步转向非晶相低序态。常用的第二单体为非离子型单体，如丙烯酸甲酯（—$COOCH_3$）、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯和丙烯酰胺等。

第三单体的作用是用以引入一定数量的亲染料基团，以增加纤维对染料的亲和力，提高水洗和日晒牢度。第三单体在共聚物中的含量仅为 1%（质量分数）。常用的第三单体为离子型单体，离子型单体有两类，一类是对阳离子染料有亲和力，如丙烯磺酸钠（—SO_3Na）、甲基丙烯磺酸钠（—COONa）、衣康酸（亚甲基丁二酸—COO）等；另一类是对酸性染料有亲和力，如乙烯吡啶，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯等。

第二单体和第三单体的加入不仅改善了聚丙烯腈大分子的力学性能、染色性能等，而且由于这些组分的加入对纺丝原液的凝固性能有一定的影响，从而也影响了纤维的形态结构。

聚丙烯腈纤维大分子中的单体链节基本上是首尾相接，具有一定的分子量和分子量分布，具有不规则的螺旋型构象，赋予共聚物大分子链的柔性。

1.1.2　聚丙烯腈纤维的超分子结构

成纤高聚物的结晶度不仅影响纤维的力学性能而且有助于取向状态的固定，取向拉伸可以使纤维中的大分子与其聚集体沿着纤维轴向排列起来，但只有通过结晶作用，纤维的这一取向状态才能固定下来。

结晶性高聚物用于制造纤维是最为适合的。几乎所有化学纤维都属于具有取向的部分结晶高聚物。取向对纤维提供强度，而结晶则在纤维中建立结构中的网络点，提供纤维的高模量、弹性回复性、耐蠕变性、耐溶剂性，并提供足够的工作温区。与结晶共存的非晶区则赋予纤维耐疲劳性、弹性伸长和染色性能。因此结晶与化学纤维的性能及成形工艺有密切关系。

由于氰基（—CN…）的存在，产生很大的斥力和引力，使聚丙烯腈大分子以特殊的螺旋构象砌入单元晶格，如图 3.7-3 所示，而这种螺旋状的分子具有不规则的曲折和扭转。目前认为聚丙烯腈大分子单元晶格可能是六角晶系，也可能是正交晶系。

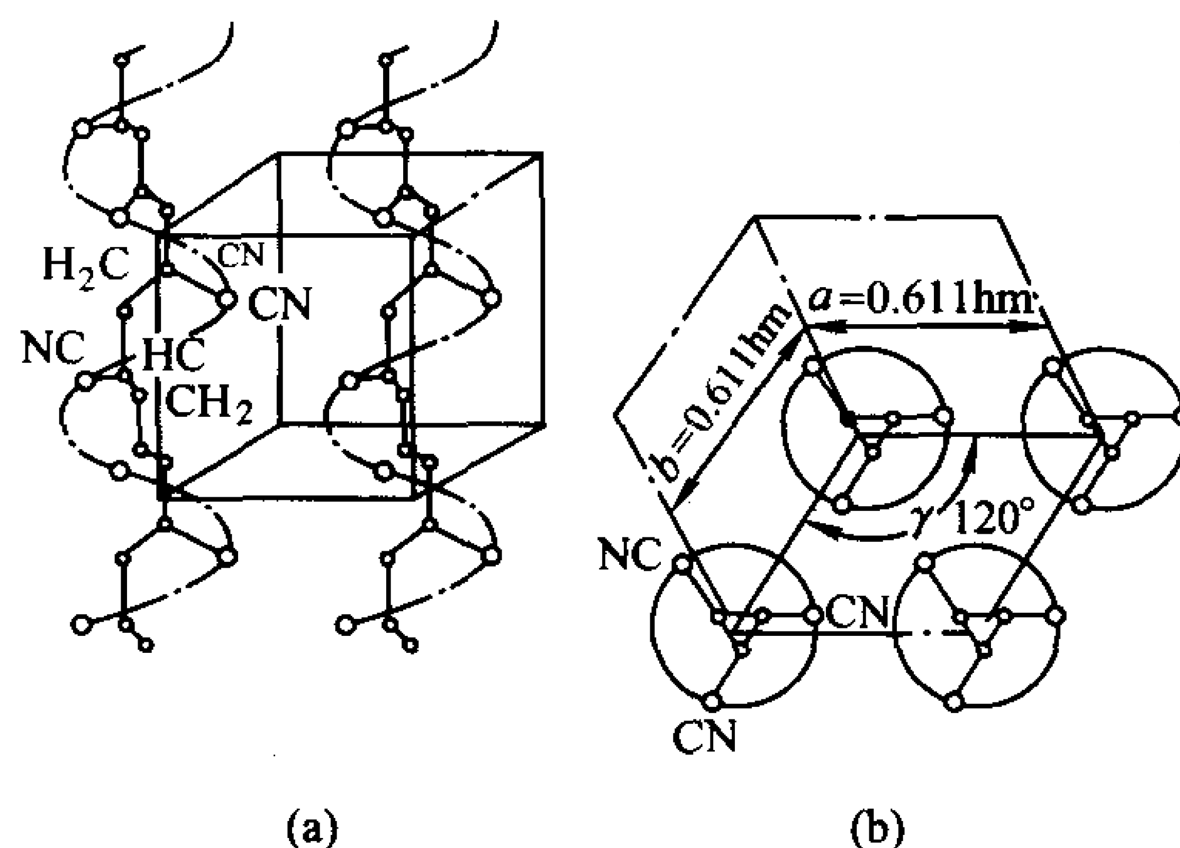


图 3.7-3　聚丙烯腈的单元晶格

通常丙烯腈系共聚物由丙烯腈与第二单体、第三单体进行共聚反应获得，大分子的侧基有了很大的变化，更增加了其结构和构象的不规则性。由于聚丙烯腈纤维的大分子呈现的不规则的螺旋构象，而使其不具有真正的结晶结构，在晶区与无定形之间没有清晰的界限，通常以高序区与低序区来讨论聚丙烯腈纤维大分子的超分子结构。聚丙烯腈纤维大分子的这一结构特性对纤维的力学性能会产生较大影响。

聚丙烯腈是玻璃化温度高于室温的半结晶高聚物，具有最适合的综合成纤性能和使用性能，通常其结晶度为 40% 左右。聚丙烯腈具有三种不同的聚集状态，即非晶相的低序态、非晶相的中序态和准晶相的高序态。超分子结构以序态和取向来表征。聚丙烯腈的准晶结构是二维有序的，准晶区

和非晶区之间没有明显的界限，而是一种连续的过渡。准晶区是纤维结构中的网结点，赋予纤维结构的稳定性和强化纤维的力学结构；由于聚丙烯腈纤维的结构也具有非晶态高聚物的特性，在力学性能方面基本上属于非晶态类型，所以对热敏感并且具有热弹性。

聚丙烯腈准晶区的取向度随拉伸倍数的增大而增加，并且很快达到饱和，在后续的加工过程中无太大变化。非晶区的取向度随拉伸倍数的增大变化较慢，当拉伸倍数达到10倍时，才趋于饱和，在热定形过程中取向度有所下降。

由于聚丙烯腈纤维具有很多不完整的准晶结构和较高的侧向聚态，在加工过程中可以通过热处理工序改善微观结构和力学性能从而提高纤维的性能。

1.1.3　聚丙烯腈纤维的形态结构

应用电子显微镜观察聚丙烯腈纤维的微观形态结构，发现在纤维的聚集态结构中存在微纤、微孔以及裂缝。工艺过程不同其微观形态结构也有所不同，如应用湿法纺丝未经过干燥致密化或干燥致密化程度不够的纤维会出现失透现象，而且这一结构的存在会影响纤维的原纤化程度和保水性。

应用光学显微镜观察聚丙烯腈纤维的宏观形态结构，可以观察到纤维的皮芯截面形态中存在的疵点和空洞。

纺丝方法的不同，使聚丙烯腈纤维的结构也不同。干法纺丝成形时，通过纺丝原液中溶剂向外扩散，使高聚物逐渐固化，由于凝固条件缓和，使纤维的结构比较均匀耳致密。纤维的宏观形态结构将会影响纤维的外观、光泽、保暖性以及表观密度等。

1.1.4　聚丙烯腈纤维的表面形态

纤维的宏观形态结构会影响纤维的表面性能。由于湿法纺丝时纤维凝固成形的过程比较剧烈，纤维的截面呈圆形或豆形，而干法纺丝得到的纤维截面为犬骨形或扁平形。犬骨形或扁平形的截面具有不对称性，在扭曲力的作用下容易向特定的方向弯曲，弯曲力仅为圆形截面的1/3，从而使纤维具有柔软而丰满的手感。扁平的截面具有特殊的光反射效应，使纤维呈现天然的光泽，扁平截面的纤维织物具有独特的蓬松性和回弹性。

1.2　性能

1.2.1　聚丙烯腈性能

1）物理性能　聚丙烯腈为白色粉末状物质，密度为1.14～1.15 g/cm³，在220～230℃软化的同时发生分解，聚丙烯腈中—CN的存在，使其具有优良的耐光性。成纤聚丙烯腈的相对分子质量通常在10 000以上，而且要求分子量分散性较小。

2）热性质　聚丙烯腈有较高的热稳定性，通常在170～180℃下不会产生色泽的变化，但当聚丙烯腈中混有杂质时会降低它的热稳定性或在空气中长时间受热会使颜色变黄甚至变黑。当把聚丙烯腈加热到250～300℃时，会发生热裂解，分解出氰化氢及氨。

由于聚丙烯腈具有多种不同的聚集状态，因此必然具有三个与其有对应关系的转变温度，为此聚丙烯腈有两个玻璃化转变温度和一个熔点。三个聚集状态与对应的转变温度见表3.7-1。

表3.7-1　不同聚集态下的聚丙烯腈的转变温度

聚集态	低聚区	非晶相中聚区	准晶相高聚区
转变温度/℃	T_{g1} = 80～100（玻璃化转变温度）	T_{g2} = 140～150（玻璃化转变温度）	220～230（软化、分解）

共聚组分的加入会影响转变温度的变化，使得 T_{g1} 与 T_{g2} 逐渐接近。

3）化学性能　聚丙烯腈在碱和酸的作用下，会发生一系列的化学反应。如在非均相介质中，碱和酸的作用使聚丙烯腈中的氰基转变成酰胺基，而酰胺可被进一步水解。

$$\mathrm{CH_2{-}\underset{\mid \atop CN}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\mid \atop CN}{CH}}\sim \xrightarrow[\text{碱或酸水解}]{+H_2O} \sim\mathrm{CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{\mid}}{\underset{\mid}{C{=}O}}{\overset{}{CH}}{-}CH_2{-}CH}\sim$$

$$\sim\mathrm{CH_2-CH(CONH_2)-CH_2-CH(CONH_2)}\sim \xrightarrow{+2H_2O} \mathrm{CH_2-CH(COOH)-CH_2-CH(COOH)}\sim + 2NH_3$$

在碱中水解时，由于释放的—NH_2 又能与未水解的聚丙烯腈中的氰基发生反应，生成脒基，从而使聚丙烯腈变黄。

聚丙烯腈可以溶解在浓硫酸中，但在较宽的温度区间中对各种醇类、有机酸、碳氢化合物、油、酮、酯等有较好的稳定性。

1.2.2　聚丙烯腈纤维的性能

1）聚丙烯腈纤维的力学性能　影响聚丙烯腈纤维力学性能的因素很多，包括共聚物的组成及其不同单体的含量、聚合物的分子量及其分子量分布以及纤维纺丝成形、拉伸后处理工艺条件的变化所形成的纤维的超分子结构和形态结构变化等因素。表3.7-2列出了同一种丙烯腈共聚物应用不同纺丝工艺制备的未拉伸纤维的结构。

表3.7-2　同一丙烯腈共聚物用不同纺丝工艺制备的未拉伸纤维的结构

凝固浴温度/℃	汞密度/g·cm⁻³	甲苯密度/g·cm⁻³	致密化前后横截面积比	内表面积/m²·g⁻¹	微纤半径/nm	微孔半径/nm	微孔浓度/（孔数/g）
30	0.21	1.17	5.6	140	12.2	83.5	1.6×10^{15}
10	0.52	1.17	2.3	292	5.8	10.9	2.0×10^{17}

注：该体系的纺丝原液中的聚合物含量为10%，溶剂为55%的NaSCN水溶液。
该体系的纺丝凝固浴组成：10% NaSCN水溶液。

聚丙烯腈纤维的强度还与所处的环境有关，通常湿态下的断裂强度要比干态时的强度低，这是由于共聚体中加入了可改善染色性能的第三单体所至，该单体也具有亲水性，使纤维在水中会发生溶胀，从而减弱了分子间力，宏观上表现出湿态下的断裂强度变低。一般，湿态下的断裂强度为干态下的80%左右。由于制造工艺的差异，不同规格型号的聚丙烯腈纤维的断裂强度也不同，如棉型腈纶的断裂强度一般为2.9～3.4 cN/dtex，毛型腈纶的断裂强度一般为1.8～3.1 cN/dtex；通常钩接强度为干态断裂强度的50%～80%。干态下的断裂伸长一般为25%～46%。

聚丙烯腈纤维分子的取向度是影响纤维强度的主要因素。随着取向度的增加，纤维的干态强度增加，而断裂伸长减小，见表3.7-3。

聚丙烯腈纤维的钩接强度与纤维分子取向的关系比较复

表 3.7-3 聚丙烯腈纤维总取向因素与纤维力学性能的关系

总取向因素/F_{cN}	0.19	0.28	0.30	0.34	0.37
干态强度/cN·dtex^{-1}	0.97	2.03	3.26	3.44	3.07
断裂伸长度/%	50	30	30	27	25

杂，没有单一方向的相关性，也不呈现线性关系。当纤维后处理的方法不同时，两者关系的表现也不相同。如未经热处理的纤维，在低取向状态下，其钩接强度随纤维分子取向因素（F_{cN}）的增加而略有上升，当分子取向跨越一个最高值后，其钩接强度随纤维分子取向因素的增加而下降；经沸水处理的聚丙烯腈纤维，其钩接强度随纤维分子取向因素值的增加而有所上升，如图 3.7-4 所示。

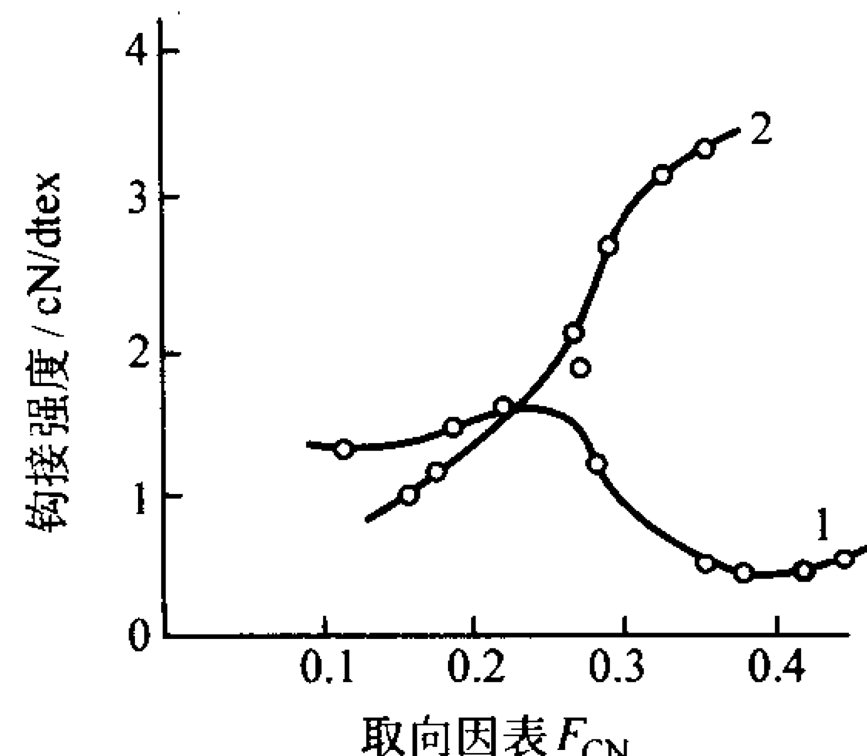


图 3.7-4 聚丙烯腈纤维的总取向因素（F_{cN}）与纤维钩接强度的关系

1—未经热处理；2—经过沸水处理

由于在实际应用中棉型腈纶与棉花混纺较多，而棉纤维的干态伸长率仅为 7%～9%，为了保证与棉混纺纱线的强力不受影响，因此在生产中棉型腈纶的伸长率要控制得相对低一点。

聚丙烯腈纤维的初始模量高于锦纶而低于涤纶。腈纶长丝的初始模量为 90～150 cN/dtex，腈纶短纤维的初始模量较低约为 35～60 cN/dtex。温度的变化会影响纤维的初始模量。

2）断裂伸长率　聚丙烯腈纤维的断裂伸长率与纤维的弹性回复有关，当断裂伸长率较大，纤维的回弹率较小时，其织物的稳定性就较差。表 3.7-4 列出了一些不同牌号的腈纶与羊毛的伸长度以及各种形变的数据，显示了羊毛弹性性质的优越性。

表 3.7-4 各种腈纶和羊毛的弹性性质

（测试条件：负载为断裂强度的 25%，负载时间 1 min）

腈纶纤维牌号	应力/kPa	伸长度/%	普弹形变/%	高弹形变/%	塑性形变/%
奥纶（Orlon）	754.6	8.2	18.5	33.4	48.1
阿克里纶（Acilan）	960.4	4.3	27.9	27.9	44.2
尼特列纶（Nitrilon）	1 087.8	12.1	22.0	27.2	50.8
捷夫纶（Zefran）	882.5	10.5	17.0	15.1	67.9
开司米纶（Cashumilan）	686	5.7	22.4	24.2	53.4
羊毛	480.2	6.4	39.0	25.1	35.9

通常应用多次负荷伸长曲线来表征纤维的弹性回复性能，更接近于纤维实际的使用情况。循环曲线描述了随着纤维的负荷逐渐增加，伸长也在逐步增加，在达到断裂负荷之前，又逐渐减小负荷直至完全撤掉负荷，并且按这样的方法多次重复进行。图 3.7-5 所示为腈纶经 5 次负荷-伸长重复循环所得到的曲线。图中 OE_5 是循环 5 次后的总伸长，R_5E_5 是可回复伸长，OR_5 为剩余伸长，一般情况下剩余伸长是不可回复的，剩余伸长越大，相应织物在应用过程中的变形量也就越大。

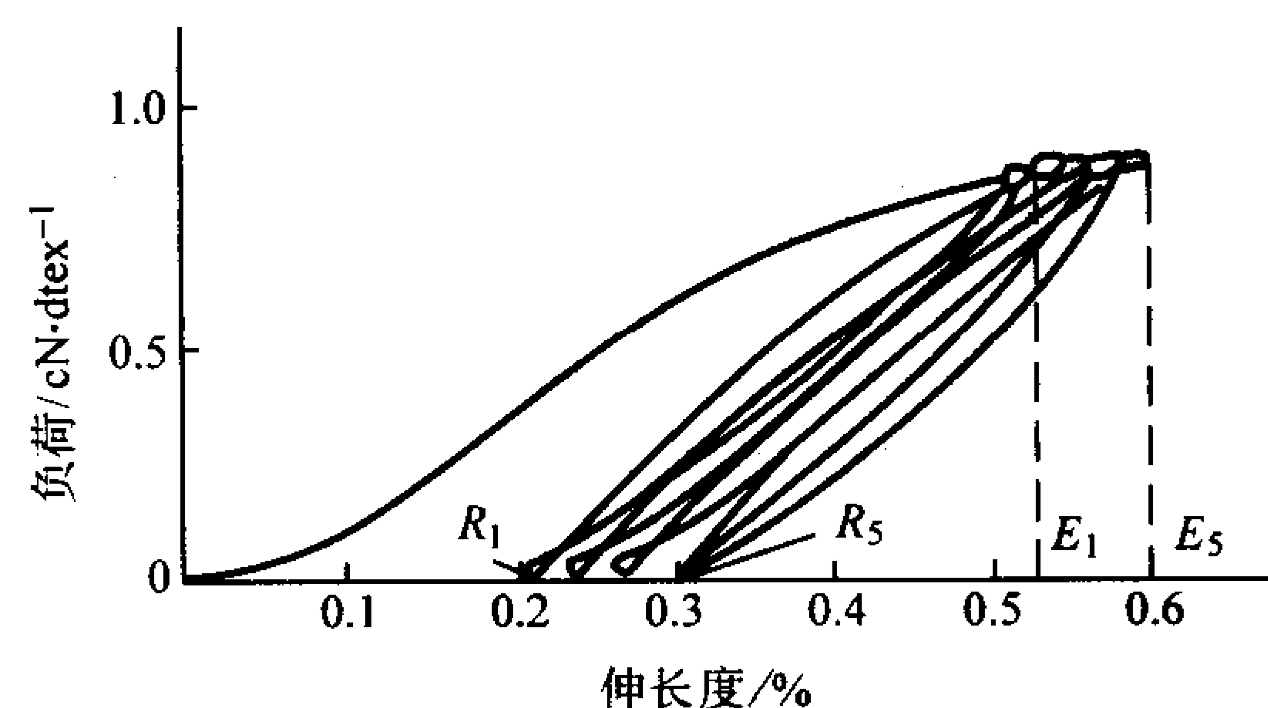


图 3.7-5 腈纶的 5 次循环负荷－伸长曲线

应用多次循环负荷伸长曲线可以对多种纤维的弹性回复性能进行正确的比较。图 3.7-6 所示为羊毛的循环负荷伸长曲线。由图可知，羊毛经 2～3 次循环负荷后，滞后圈就封闭了，剩余伸长值保持不变，说明羊毛具有优良的多次循环负荷弹性。

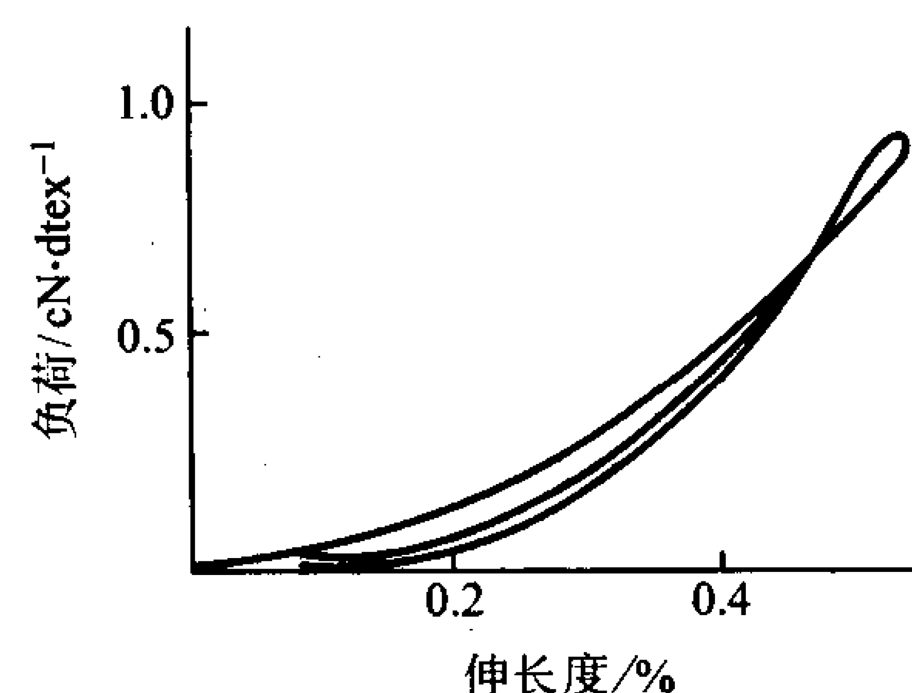


图 3.7-6 羊毛的 40 次循环负荷伸长曲线

3）聚丙烯腈纤维力学性能纺丝方法不同，纤维的力学性能也有差异，表 3.7-5 列出了应用干法纺丝和湿法纺丝制得的腈纶短纤维的力学性能，表中数据说明干纺纤维的弹性较好。

表 3.7-5 不同纺丝方法纺制的腈纶的力学性能

指标	干纺短纤	湿纺短纤	羊毛
干态强度/cN·dtex^{-1}	2.2～2.7	2.1～2.4	0.85～1.5
干态伸长度/%	33～41	40～45	25～35
湿/干态强度比/%	70～85	70～80	76～96
湿/干态伸长度比/%	100～130	100～120	100～140
模量/MPa	3 922～4 903	2 942～4 412	2 353～3 432
伸长 3%时的弹性/%	90～95	90～95	90～95
钩强/cN·dtex^{-1}	1.85～2.60	1.8～2.3	0.8～1.4
钩伸/%	26.5～37	32～41	21～33
卷曲数/（个/25 mm）	8～12	14	6～16
卷曲度/%	9～12	12～1.5	6～10
卷曲弹性/%	85～95	80～95	90～95

1.2.3 化学物理性能

1）聚丙烯腈纤维的密度　不同纺丝工艺制得的聚丙烯腈纤维的物理性能也有所不同。首先表现在纤维的密度上如应用湿法纺丝工艺制得的聚丙烯腈纤维的密度为 1.16～1.18 g/cm^3，采用干法纺丝工艺制备的纤维的密度为 1.14～1.17

g/cm^3，经过良好热处理的湿法纺丝所得的具有中等取向度的腈纶的密度较大，为 1.2～1.24 g/cm^3。

聚丙烯腈纤维的密度可以应用不同的试剂进行测定。应用有机试剂如甲苯或四氯化碳测定的密度称为甲苯密度，应用汞作为浸剂测得的密度称为汞密度。由于有机溶剂会进入纤维的孔隙，因此通常测得的聚丙烯腈纤维的甲苯密度要比汞密度大，为此可以应用这一密度上的差别，计算出纤维内部的孔隙率，从而了解工艺对纤维结构形成的影响。

纤维内部孔隙率的计算方法如下。

孔隙所占的百分比（%）= $[1-\rho_{Hg}/\rho_M]\times 100$

式中，ρ_{Hg}为汞密度；ρ_M 为甲苯密度。

在腈纶的后加工工艺中，随拉伸倍数的增加，纤维结构紧密孔空隙减少，使有机试剂进入纤维困难，反映在甲苯密度减小；随拉伸倍数的增加，纤维结构紧密使孔隙减少体积变小，表现为汞密度的提高。

2）聚丙烯腈纤维的吸湿性能　聚丙烯腈纤维的回潮率与组成它的第二单体、第三单体有关，也与纤维成形和后处理工艺条件不同所形成的超分子结构有关。标准状态下，腈纶的回潮率在 1.0%～2.5%之间。

3）聚丙烯腈纤维的染色性能　如前所述，在丙烯腈聚合时加入具有亲染料基团的第三单体，可以增加纤维对染料的亲和力，改善纤维的染色性能。所加入的第三单体的种类不同或加入量的不同，聚丙烯腈纤维的染色性能也不同。常用的第三单体为含有磺酸基团的化合物，尤其是与苯相联结的化合物，它的加入更有利于提高纤维的染色牢度和热稳定性能。这一类的化合物如丙烯磺酸钠（$—SO_3Na$）、甲基丙烯磺酸钠（—COONa）、乙烯磺酸钠、甲基丙烯酰胺苯磺酸钠、苯乙烯磺酸钠等。羧酸基团的乙烯基衍生物如亚甲基丁二酸、甲基丙烯酸也可以改善纤维对阳离子染料的亲和力，但由于在纤维中引入羧酸基团会降低纤维的热稳定性，会使经热处理的纤维发黄，染色后的纤维的日晒牢度变差，所以目前对它的使用日趋减少。另一类是对酸性染料有亲和力的含有碱性基团的第三单体，如 2-乙烯基吡啶、丙烯基二甲胺、2-甲基-5-乙烯基吡啶、甲基丙烯酸二甲替氨基乙酯等，由于碱性物质本身也容易使腈纶着色，因此通常选用弱碱性的化合物如乙烯基吡啶及其衍生物。

1.2.4　聚丙烯腈纤维的热弹性

聚丙烯腈纤维所具有的热弹特性是与聚丙烯腈纤维的大分子结构密切相关的。聚丙烯腈纤维大分子结构中的准晶区仅仅是侧向高度有序，不能像微晶一样起着网结点的作用来阻碍链段大幅度的运动。因此当纤维在高于玻璃化温度时，在无张力状态下，非晶区大分子要回复原有的卷曲状态就比较容易表现为纤维的长度发生大幅度的回缩（≥17%），这就是腈纶的热弹性。

1.2.5　聚丙烯腈纤维的服用性能

聚丙烯腈纤维的大分子中含有氰基使纤维具有优良的耐光性能，在大品种的合成纤维中是对日光以及大气作用最为稳定的；又由于氰基的存在使它具有优良的耐溶剂性能以及耐霉菌和耐虫蛀的性能。

2　品种

世界腈纶生产都以短纤维为主，长丝的产量与短纤维相比是微乎其微的。腈纶纤维的品种有腈纶短纤和毛条。也有经过特殊加工而成的如直接制条的牵切纱、部分丝束经湿热处理而成的膨体纱以及湿丝束染色腈纶。

具体规格品种有短纤棉型、毛型、中长型腈纶如 3.33dtex 腈纶散纤、6.66dtex 腈纶散纤、3.33dtex 腈纶毛条、6.66dtex 腈纶毛条等。主要用于毛混纺面料、制毯业、毛绒及仿毛皮玩具等。其中毛混纺面料、制毯业仍将是腈纶的主要应用领域。腈纶主要应用见表 3.7-6。差别化纤维有细旦、超细旦腈纶，有色腈纶，有光、半消光、消光以及超有光腈纶，高收缩、高伸长腈纶，高收缩率膨体毛条，还开发了扁平异型截面腈纶、功能性纤维，如已开发的抗菌、抗紫外线、负离子、远红外等腈纶纤维。目前常规腈纶的品种比较单一，某些方面质量不太稳定，如有些品种在疵点和染色稳定性上还存在差距；少量品种因均匀性、油剂、超倍长和卷曲等问题给后道的纺织加工带来困难。

表 3.7-6　中国腈纶消费结构

行业	品种	用量/$kt\cdot a^{-1}$	占总量/%
棉纺	腈纶纱、布	130～140	25～27
	混纺纱、布	10	1.8～2.1
毛纺	绒线	220～260	40～60
	毛毯	45～50	9.3～9.5
	呢绒	40～45	9.1～9.3
	人造毛皮	18～20	3.7～4.9
其他		15～20	3.0～3.7
共计		473～540	100

2.1　腈纶短纤维

腈纶短纤维包括棉型短纤维和毛型短纤维。为了能很好地与天然棉纤维和羊毛纤维混纺，要求棉、毛型腈纶短纤维的切断长度有所不同。

棉型腈纶短纤维的切断长度在 40 mm 以下，而且要求纤维有较好的均匀性，超长纤维的量要少，才能保证纺织加工的顺利进行。

毛型腈纶可用于粗纱毛纺和精纱毛纺，通常用于粗纱毛纺的腈纶纤维的切断长度在 64～76 mm 之间，用于精纱毛纺的腈纶纤维的切断长度在 89～114 mm 之间。

国外“Exlan”和“Creslan”共聚物的单体组成不同，加工过程也不同，所以产品的性能及风格有所不同。Creslan 为低强高伸、低染色容量（染色饱和值较低为 1.9）、高染色速率型的腈纶；Exlan 为高强、高伸、染色饱和值较高（约为 2.3）型的腈纶。

2.2　聚丙烯腈直接制条而成的牵切纱

将腈纶长丝经过适当的机械加工，使长丝束既切断又不乱，从而达到直接成条的目的，产品称为牵切纱。生产牵切纱的方法有多种。

2.2.1　切断法

将片状丝束经特殊切丝辊切断成一定长度的纤维片，其断裂点排成对角线，将纤维片拉伸使断裂点由一个平面状态变成犬牙交错状态（如拉断状态），然后制成条子。

2.2.2　拉断法

应用腈纶的热塑性能，在高温下进行高倍拉伸，然后用特殊刀轮拉断，被拉断的短纤维参差地排列成条子。拉断后的腈纶短纤维的断裂点不会发生在同一平面上，而是参差不齐地排列成条。

2.3　聚丙烯腈膨体纱

采用拉断法制备成条纤维时，对维持拉伸状态的纤维进行湿热处理重新回到拉伸以前的状态。当把经处理的纤维与未经处理的纤维条子合并在一起纺成细纱时，由于两种条子收缩性能的差异，部分纤维在细纱外部形成小圆卷状的卷曲，浮在细纱表面，制成了膨体纱。

3 用途

3.1 聚丙烯腈纤维的应用现状

腈纶无刺激性，具有鲜艳色彩的染色性，耐用，手感柔软，易于护理，质轻及防虫蛀。腈纶的优良性能使其在服装、装饰、产业三大领域都有应用。腈纶可以在毛纺设备或经改造的棉纺设备上顺利地单独纺制或与棉花、羊毛和聚酯短纤维混纺。原先认为腈纶用于针织比机织更合适，而目前大量地用于制作绒面织物、室内装饰织物和其他机织物。目前正在形成的应用领域包括制作毯子、室内装饰织物、亚麻台布、窗帘、浴室席垫、床单及枕头。

世界腈纶应用结构在较长时间内其最终的消费比例几乎保持不变。服饰、装饰、产业三大领域的应用比例约为50:45:5。美国、日本以及西欧等国家对腈纶各种用途的需求比例见表3.7-7。由表3.7-7可知，美国和西欧的腈纶是以服用为主，而日本的腈纶是以家庭装饰用为主。

表3.7-7 各国腈纶用途的需求比例 %

项目	美国	日本	西欧（18国）
服用	82.6	39.4	71.6
家庭装饰用	14.2	51.2	23.8
产业用	3.2	9.4	0.8
其他	—	—	3.8
总计	100	100	100

20世纪90年代以来，由于运动衫、休闲服、袜类需求增加，使腈纶在服装领域的耗量大大增加，从而使腈纶的应用结构发生了变化。以世界腈纶产量最大的西欧为例，西欧服装领域腈纶耗量约占70%以上，如土耳其的腈纶产量和用量增加显著，目前每年约使用腈纶24万吨，其中80%用于服装和家庭装潢。

由于棉、涤纶、锦纶和丙纶等纤维的竞争，腈纶在地毯、运动衫、手工编织品、圆针编织品、长毛绒织物和毛毯等方面的市场正在缩小，因此目前其用途更为集中。

而近几年地毯工业领域应用腈纶从90年代初的6%下降到1.9%，工业上的用途从90年代初的5%下降到1.6%。

展望未来，腈纶将在针织衫、家具用布及室外纺织品等能很好地体现其优异性能的领域，抵挡住棉、涤纶、锦纶和丙纶等的激烈竞争，从而保持其传统的优势。

3.2 聚丙烯腈纤维在纺织服装上的应用

世界腈纶在服装领域的应用主要集中于针织衫，见表3.7-8，几乎占领了世界针织衫市场的一半左右。

表3.7-8 世界腈纶用途（1994年）

应用领域	针织衫	家具用布	收编针织品	短袜	其他
比例/%	67	17	3	1	12

近几年来由于差别化腈纶的大量研究开发，使腈纶在服装方面的应用更加拓宽，如应用高收缩腈纶制造针织毛衫、起绒织物以及人造毛皮等用于外衣、童装以及手工编织毛衣等，赋予织物蓬松、柔软、丰满的感觉。又如0.44～1.3dtex的细旦腈纶制成针织、机织面料，用作T恤、内衣、运动衫等。异形截面腈纶根据不同的截面形状可以制作不同的服装，如小孩和妇女的服装等。

3.3 聚丙烯腈纤维在装饰和产业上的应用开发

世界纤维的消耗量中，服装、装饰、产业已经形成了三分天下的局面。腈纶纤维在产业领域已得到较广泛的应用，尤其是在一些专用领域已独占鳌头，处于特殊地位，腈纶在装饰和产业上的应用开发前景广阔。在装饰用纺织材料方面，阻燃、抗菌、抗紫外等地毯、挂毯、窗帘、户外纺织用品等应用广泛。在产业上也有许多应用，如超级过滤膜等用于化工、涂料、医药、食品的过滤膜，碳纤维原丝、预氧化纤维、石棉纤维的替代品、反渗透和离子交换、导电纤维、高强、混凝土防裂等。这些应用主要是充分利用腈纶的特性，如腈基的反应活性、化学稳定性好等。腈纶纤维在装饰用和产业用的增长空间很大，为腈纶工业的发展、拓宽纤维用途提供了新的市场需求点。

4 改性和新产品开发

在合成纤维中腈纶特殊品种的种类和型号最多，其主要原因是，丙烯腈易与众多的不饱和烯烃共聚，合成具有不同特性的聚合物，从而可以制成具有特殊性能或功能的纤维。此外，不同组成的丙烯腈共聚物通常可以共混而不发生相分离，而且受热时不会像聚酰胺和聚酯那样重新平衡，从而比较适合共混改性；利用腈纶凝胶纤维的孔结构，可以方便地进行多种物理改性；通过腈纶大分子链上腈基的化学反应，可以进行多种化学改性。因此，尽管腈纶的产量远低于涤纶和锦纶（近年来甚至低于丙纶），但其特殊品种的数量却在合成纤维中独占鳌头。

进入21世纪，世界差别化腈纶的开发继续向高性能、高质量、多功能、低消耗和低污染的方向发展，集二十多年的产品开发经验，通过综合集成，发挥差别化性能的组合优化，不断开发生产所需要的高附加价值的差别化腈纶。

4.1 聚丙烯腈纤维的改性技术

根据不同需求，在服用织物方面使用的腈纶，应开发生产具有吸湿、抗菌性能的纤维以及抗静电性能的纤维；随着消防法规的实施和执法力度的强化，公共娱乐场所、旅馆、会场等装饰用腈纶制品都要求具有阻燃性能，还有地毯、玩具等腈纶原料也需要阻燃性，有的产品往往要求具有多种功能，如同时具备阻燃、抗菌、抗静电等综合性能。在产业用纤维方面，高强腈纶纤维替代石棉作为水泥增强材料，以及室外纺织品如遮阳篷、船篷、帆、帐、室外家具和沙袋等。聚丙烯腈功能性纤维和差别化纤维的开发，主要是通过腈纶的化学改性和物理改性或两者的结合来实现的。

4.1.1 化学改性

即通过改变聚合物或纤维的化学结构，提高腈纶的性能或赋予其新的功能，主要有以下两种方法。

1）共聚改性　通过共聚改性的方法，对腈纶的一些重要性能，如染色性、吸湿性、抗静电性和阻燃性等进行改善和提高。在化学改性的方法中，共聚改性方法简单易行，而且可同时改善纤维的多种性能，因此在研制腈纶新品种中得到了广泛的应用。实际生产中主要采用以下三种方法。①无规共聚　一般是将共聚单体在聚合反应中的适当时候加入反应体系中，具体可以按不同的方法进行。②嵌段共聚　一般分预聚合反应和链增长反应两个阶段。预聚合反应是先制备一端具有能与其他种类的单体或聚合物一端的基团反应的官能团的聚合物（A）嵌段。在链增长反应中，既可以使A嵌段与另一单体（B）一起在一定条件下进行反应，使B从A嵌段的链端连接起来形成嵌段共聚物；也可以使A嵌段与由另一种低分子量的聚合物（B）嵌段缩合而形成嵌段共聚物。③接枝共聚　该法可以在聚合、纺丝和后处理等腈纶生产过程中进行，也可以在织物整理过程中实施。这类共聚物有两种，第一类以PAN为骨架，以另一种单体的聚合物为支链；第二类以其他聚合物为骨架，以PAN为支链。

2）大分子上官能团化学反应改性　利用腈纶大分子上的反应性基团，或通过共聚在 PAN 中引入反应性基团，可使大分子按分子设计进一步进行化学反应，从而制备具有新的性能或功能的纤维。具体方法如下。

① 腈纶大分子的侧基——氰基，极性大、化学反应活泼，在一定的条件下可以通过环化反应或水解反应进行多种化学反应。

② 根据共聚单体所带基团的反应性，可以进行不同的化学反应，以制备各种改性纤维。

4.1.2　物理改性和加工改性

即通过改变聚合物或纤维的物理化学结构或物理结构，提高腈纶的性能或赋予其新的功能。具体有以下四种方法。

（1）相对分子质量改性

通过改变 PAN 的分子量和分子量分布从而改变纤维的性能。

（2）聚合物共混改性

即通过两种或两种以上不同组分、性质的聚丙烯腈与其他聚合物共混，形成均匀或不均匀的纺丝溶液，然后以传统的单组分纺丝方法制备腈纶。一般说来，这种纤维兼有共混组分的性能，因此可以广泛地改善腈纶的吸湿性、吸水性、抗静电性、阻燃性、收缩性和抗菌性等，是制备离子交换腈纶和聚丙烯腈中空纤维膜等腈纶新品种的主要方法之一。由于 PAN 共混体系不像有些成纤聚合物那样，在受热时会重新平衡，所以比较适合共混改性。从而使聚合物共混改性成为开发腈纶新品种最常用的方法之一。

共混纺丝溶液的具体制备方法是将两种不同组分、性质的 PAN 或 PAN 与其他聚合物在共同的溶剂中直接混合溶解，也可先将一种聚合物溶解，并与第二种聚合物的单体混合，再使该单体聚合制备共混腈纶。

（3）添加改性

在纤维中引入一些具有特殊性质的无机物或低分子量有机物，以改善腈纶的性能或赋予其新的功能。这种方法一般不改变纺丝方法和成形条件，具有工艺简单、经济和灵活等优点，因此在腈纶新品种开发中占有较重要的地位。其中使用较多的有增白剂、着色剂、抗静电剂、阻燃剂、制孔剂、抗菌剂、抗紫外线剂、光变色剂、导电微粒和具有远红外辐射特征的陶瓷微粒等。添加方法有以下三种。

1）纺丝溶液添加法　即在纺丝溶液制备过程中，将所需的添加剂分散于其中。具体实施方法又有三种：

① 纺丝溶液-添加剂直接混合法　即将添加剂直接加入纺丝溶液，通过机械搅拌均匀分散，然后进行纺丝。该法工艺简单，但混合均匀性较差，易产生气泡和导致添加剂的凝聚。

② 纺丝溶液-添加剂悬浮液混合法　即将添加剂直接通过高速搅拌机或球磨机等分散设备均匀分散于溶剂或少量纺丝溶液中，然后将该悬浮液加入纺丝溶液，再用高速搅拌机均匀分散；或者将悬浮液用注射器注入纺丝溶液中，通过静态混合器均匀分散。该法的混合均匀性好，特别是静态混合不易产生气泡，因此在实际生产中得到较普遍的应用。钟纺专利则先将陶瓷微粒用高速搅拌机均匀分散于醋酸纤维素的 DMF 溶液中，制成添加剂悬浮溶液，然后将该悬浮溶液加入 PAN 的 DMF 溶液中，再用高速搅拌机均匀分散后纺制成远红外腈纶。

③ 纺丝溶液-微胶囊混合法　即将添加剂在适当的溶剂中分散，并将它包覆于高分子膜（即囊材）中，形成微胶囊，然后将这种微胶囊加入纺丝溶液中。该法改善了添加剂与聚合物的相容性，提高了添加剂的耐久性，但增加了微胶囊制备的工序，提高了纤维的成本。

2）成形过程添加改性　即将腈纶的改性与成形结合起来，在凝固浴中加入添加剂，使添加剂与凝固剂一起均匀地渗透进初生纤维中。该法工艺简单，不需增加新设备，但要求添加剂能完全或基本溶于凝固浴中。

3）凝胶态湿丝束添加改性　即利用湿纺腈纶初生纤维在干燥致密化前处于溶胀态、结构疏松、有大量微孔的特点，将添加剂引入纤维中。该法工艺简单，可以不改变其他后加工工艺，因此在腈纶新品种研制中，得到了广泛的应用。

（4）加工改性

即通过改变纺丝和后处理的方法、方式和工艺条件，或在特殊的纺丝和后处理设备上加工，改变纤维的外观、感性、形态结构和超分子结构，从而改善腈纶的性能或赋予其新的功能。腈纶生产中采用的加工改性方法主要有以下几种。

1）复合纺丝；

2）异形喷丝孔纺丝；

3）冻胶纺丝　通常是采用超高相对分子质量的 PAN（$M_w = 10^6$ 左右）的半稀溶液（浓度为 3%～8%），通过干-湿法纺丝，使热的原液细流在 10℃ 以下的低温凝固浴中成为冻胶状丝条，然后通过多级拉伸（拉伸倍数一般达到 20 倍以上）形成高强高模腈纶。Allied、Exlan、可乐丽、东丽、东洋纺织、Hoechst、三菱和 Stamicarbon 等公司都已开发了这一技术。

4）熔融纺丝　由于 PAN 的熔点高于其分解温度，因此通常采用溶液纺丝。但通过一些特殊的技术，PAN 也可以进行熔融纺丝。纺丝方法的改变，导致腈纶的结构和性能也发生较大的变化。

5）增加拉伸工序　在高于腈纶的玻璃化温度下对初生纤维进行多次拉伸，是制备高收缩腈纶的主要方法之一。

6）改变后处理工艺条件　在热处理时增加纤维的张力，以降低纤维的钩强，使纤维不易起球，是制备抗起球腈纶的方法之一。在后处理时对圆形截面的腈纶进行挤压而使它变形，是制备异型截面腈纶的方法之一。

4.1.3　整理改性

即通过纤维或织物与各种整理剂之间的物理、化学作用，改善腈纶的性能或赋予其新的功能，常用方法有以下几种。

1）阻燃整理　在纤维的后处理或织物的整理加工中，通过吸附沉积、化学键合、非极性范德华力结合及黏合等作用，使阻燃剂固着在纤维或织物上从而获得阻燃效果，该法与原丝阻燃改性相比，工艺简单、投资少、见效快，是一种应用较广的阻燃方法，但往往对织物的手感、强度和色泽有一定的影响，且阻燃持久性较差。用铜和钴等金属盐对纤维或织物进行处理或赋予其阻燃性的方法，是值得注意的动向。

2）抗菌消臭整理　即用抗菌剂对纤维或织物进行处理，赋予其抗菌消臭功能。目前，国外在腈纶的抗菌消臭整理中已取得了较大的成功。例如，三菱人造丝公司用含水的银盐对凝胶湿纺丝束进行处理，制得了含 3.7 mg/kg 的抗菌消臭腈纶，能有效地抑制部分细菌的生长。

3）抗静电和导电整理　即对纤维或织物进行处理，使其表面涂覆上一层抗静电剂或导电性物质，从而具有抗静电和导电性能。

4）抗起球整理　用 DMF、丙烯酸乳胶和有机硅等对纤维或织物进行表面处理，使纤维起皱或形成裂隙而有利于毛球脱落，或使纤维不易从织物中滑出，从而提高腈纶织物的抗起球性。降低相对分子质量制备抗起球腈纶：通过将 PAN 的相对分子质量降至 4×10^4～5×10^4，并适当加宽相对分子质量分布，可以制得抗起球腈纶。因为这样的纤维强度较

低，织物即使起球也易脱落。

4.2 新型聚丙烯腈纤维及其制品的开发

4.2.1 国内外近年开发的腈纶新品种

(1) 抗菌、抗微生物腈纶纤维

采用后注射法专门技术将功能添加剂掺入纺丝液中，赋予纤维的功能性。

由英国 Acordis 聚丙烯腈纤维公司研制开发的“Amicor”抗菌腈纶纤维，可以控制细菌和真菌。该纤维的开发特点是把具有多孔结构的腈纶纤维与抑菌添加剂有机结合，采用内置式的设计，通过浓度梯度的作用原理使抗菌剂源源不断地溶到纤维的表面，从而可以经受 200 次以上的洗涤而不降低其抗菌性能。“Amicor”已成功地与棉、毛、尼龙、黏胶纤维、涤纶进行混纺，混纺的织物有较强的耐洗性。在洗涤和使用时，使抑菌添加剂逐渐释放，可防止真菌、细菌的繁殖。尤其是与棉混纺的产品既具备棉的吸湿性和柔软的手感，又具有“Amicor”的抗菌保护效能。该纤维已用于服装、鞋类、运动服、休闲服、被和毛巾。Acordis 聚丙烯腈纤维公司还研制开发了 Amico AF、Amico AB 这种含有温和抗菌性能的、用以抵抗真菌类微生物的纤维，由 AB 和 AF 混纺而得的 Amicor Plus 纤维既抗真菌又抗细菌。

日本钟纺研究开发出的抗菌、抑菌腈纶，是加入抗菌金属粉末共混纺丝而成的。如用乳浊状的有机磷杀虫剂处理凝胶湿丝束，然后干燥致密化，制得了防虫腈纶。该纤维毒性低，能保持腈纶原有的物理力学性能和手感，耐洗性良好。钟纺公司还在研究除臭纤维。日本旭化成公司应用相对于丙烯腈含量 0.01%～2%的二苯醚衍生物的抗菌纤维，手感良好。

(2) 含有 PCM（相变材料）微胶囊新型聚丙烯腈纤维

关键技术是 PCM 微胶囊化、包覆和纤维技术。在纺丝前将 PCM 微胶囊加入聚丙烯腈溶液中，制成的这种新型的聚丙烯腈纤维具有吸收大量热量的功能，而且还可以将这种热量保存很长一段时间，其保暖性与常规的聚丙烯腈纤维相比提高了 1 000%，也超过了压缩中空保温织物。含有 PCM 微胶囊的纤维可以单用，也可以与其他纤维混用。该纤维的纺纱、织造、染色可采用常规工艺。这种纤维材料可以制作用于隔热保温服装如宇航员的手套、户外运动服和体育服装、军事或防护服装、防寒用品、床上用品等，也可以应用于家用纺织品和工业用纺织品如绝缘材料、过滤介质、混凝土增强纤维。

该纤维也由英国 Acordis 聚丙烯腈纤维公司研制开发成功，商品名为“Outlast”，纤维中 PCM 微胶囊含量为 5%～10%，且均匀地分布在纤维的截面上，使其赋予的功能具有耐久性。

(3) 阻燃多功能腈纶

结合应用多种改性技术进行开发的多功能纤维和产品。

随着工业发展的需要以及人们生活水平的提高，开发具有阻燃功能的合成纤维显得越来越重要，丙烯腈纤维属于易燃性纤维，所以提高腈纶的阻燃性能很有必要。阻燃腈纶的应用也越来越普遍，它可以用来制作童装、睡衣、老人和残疾人的服装，高层建筑的窗帘、地毯、床上用品，交通工具中的装饰织物，玩具、假发，工业与国防的各种防火、阻燃工作服、篷布、帆布、烟道气过滤材料以及耐热衬垫。

日本三菱人造丝公司结合应用多种改性技术开发了具有阻燃性能的抗菌、抗静电的聚丙烯腈系毛毯。首先制备了含有 Sb_2O_3 的丙烯腈系与偏氯乙烯的共聚物进行纺丝，得到了具有阻燃作用的防火聚丙烯腈纤维，通过共混改性制备含有炭黑导电粒子的导电聚丙烯腈系纤维以及含有抗菌剂的抗菌聚丙烯腈系纤维，将这三种纤维按（0.6～0.7)%：(2～12)%：(28～38)%的比例制成经纱和纬纱，机织成具有阻燃性能的抗菌、抗静电的聚丙烯腈系毛毯。

日本旭化成公司在开发阻燃腈纶方面获得了较大的成功，如采用独特的工艺，使纤维表面不形成皮层，纤维的内部也不产生空洞，而是在纤维的轴向形成连续、细长的高分子束，使纤维结构致密化并呈现良好的异型断面，在制造过程中加入阻燃剂，商品名为 Cashmilon Nonbonr，其极限氧指数 LOI = 23～32。日本旭化成公司又开发了含有 Li、K、Na 的羧酸盐的高吸湿阻燃腈纶，其 LOI≥25，水溶胀度可以达到10～300 mL/g 纤维，旭化成公司又开发了牌号了 Lastan 的阻燃腈纶，它具有与羊毛相似的柔软手感，外观豪华美丽，可以用于制备各种阻燃纺织品，制作防护服装家具面料以及工业织物。

日本钟渊化学公司制备丙烯腈与氯乙烯的共聚物时，先使丙烯腈与氯乙烯的比例为 7:93，然后在聚合过程中不断加入丙烯腈，共聚期间的单体比例为 18:82。由该共聚物制备的阻燃腈纶（腈氯纶）的极限氧指数 LOI 达 29。

日本钟纺公司在原有的阻燃纤维 Lufren 的基础上进行了致密性、耐磨性、耐热性的改进，进而开发的 Lufren VE 其极限氧指数 LOI 可达到 35；开发的 Lufren VR 具有扁平截面；开发的 Lufren VY 具有 Y 形截面。

英国 Waxman 纤维公司和 Koneka 公司合作开发新型阻燃改性腈纶 Kanecaron Protex Z，应用于混纺织物，除具有很高的内在阻燃性能以外，其柔软性、手感、悬垂性等使它成为家具用布最受欢迎的产品。英国考陶尔茨公司较早开发的 Inidex 是以交联聚丙烯酸酯为基础，含有金属络合物的新型阻燃纤维，遇火不燃烧，也不放出烟雾和有毒气体，也不熔融还具有耐强碱和强酸的性能。此外日本三菱公司、爱克斯兰公司都开发出具有一定特性的阻燃纤维。

国内对阻燃腈纶的研究开发一直没有停止过，而且有较大的进展。目前我国在阻燃腈纶开发方面采用的方法也较多。

1) 应用含磷和含氮的复合阻燃剂，采用 NaSCN 溶剂路线进行均相共混，纺制阻燃腈纶。与卤系阻燃剂相比，磷系阻燃剂有以下几方面的优点：避免了卤系阻燃剂在燃烧时产生的有毒气体对人体的二次毒害；磷系阻燃剂的阻燃效果优于卤系阻燃剂，因此使用时加入的量少，有利于保证纤维的质量，成本也低，当与含氮阻燃剂混合使用时，由于复合阻燃剂的协同效应使阻燃效果更好。如将聚丙烯腈（AN、MA、SMAS 三元共聚）与阻燃剂磷酸二氢胺和脲，以 NaSCN 为溶剂进行均相共聚，经纺丝拉伸定形等过程纺制成阻燃腈纶。纤维中阻燃剂总含量为 8%（以 PAN 质量计），其中磷酸二氢胺含量为 6%，脲含量为 2%。该阻燃纤维的纤度为 2.1～2.7dtex，干强为 2.05～2.7 cN/dtex，比通常纤维的强度（2.25～2.75 cN/dtex）低一些，干伸长为 26%～28%。阻燃腈纶的极限氧指数可达到 26 以上，而且具有良好的阻燃耐久性。

2) 把阻燃剂作为单体加入到丙烯腈中通过共聚制得具有阻燃功能的聚丙烯腈纤维。如把具有阻燃功能的丙烯腈/溴乙烯共聚物进行纺丝，溴乙烯既具有阻燃剂的作用又可作为环化促进剂，有利于纤维热稳定性的增加。丙烯腈/溴乙烯共聚物纤维中随溴乙烯含量的增加，极限氧指数也提高，当溴乙烯含量达到 11.5%时，LOI = 25。

3) 在 PAN 中引进醛基，然后与二甲基磷酸盐反应生成羟基磷酸酯。当醛基含量为 3.5%时，腈纶已经具有较高的阻燃性。但这些反应一般比较复杂，因此产业化的难度较大。

(4) 服用舒适性差别化腈纶的开发

1) 腈纶纤维细旦化　合成纤维的细旦化是当今纤维改

性发展的趋势。细旦化后的纤维，不仅表现出高强度、柔软性和舒适性，而且由于细化纤维之间有大量的小孔隙产生，可使湿气沿纤维间的孔隙传递出去，传递出去的湿气蒸发到大气中，使人体感到凉爽，大大改善了合成纤维的服用舒适性。对于腈纶来说，当单丝纤度在 0.5 ~ 1.3dtex 范围内时，称为细旦纤维，当单丝纤度小于或等于 0.5dtex 时，称为超细旦纤维。由于细旦腈纶具有柔软、抱合力好、光泽柔和，使它的织物具有透气、导湿、手感柔软、服用舒适的特性。该纤维可用作纺高支纱的原料，制成针织、机织物。还可以与细旦涤纶、氨纶制成三维结构的人造麂皮，其深色效应、柔软性和悬垂性优于其他纤维。由英国 Acordis 聚丙烯腈纤维公司研制开发成功的细旦腈纶，商品名为"Courtelle Micro"纤维，它采用硫氰酸盐法工艺生产，并应用了有机抗菌剂。干燥收缩后的"Courtelle Micro"纤维基质上有高度的纵向裂纹，有利于内部抗菌剂向表面迁移。细旦化以后的 Courtelle Micro 纤维与棉花的性能比较见表 3.7-9。

表 3.7-9 Courtelle Micro 纤维与棉花的性能比较

潮湿时粘身性能	比棉花低 25%
湿性能	比棉花高 48%
干燥速度	比棉花快 36%
湿态隔热性能	比棉花高 22%
扩散速度	比棉花快 25 ~ 28 倍

在细旦纤维的开发方面我国台湾塑胶公司开发了单丝纤度为 0.56dtex 的细旦纤维，东丽公司开发的单丝纤度仅为 0.29dtex的超细旦纤维。应用超细旦腈纶制得的织物，由于纤维与纤维之间的间隙仅为 0.2 ~ 10 μm，从而可以阻挡直径约在 100 μm 以上的水滴，使织物具有透气和防水功能，可以用于建筑材料、过滤材料等，为产业用纺织品提供了优良的原材料。

在仿真技术方面，日本东洋纺织公司应用接枝共聚的方法将酪蛋白溶解于氯化锌水溶液中然后倒入含有 AN 和催化剂的反应器中，得到含有丙烯腈-酪蛋白接枝共聚物及相当多混合物的纺丝溶液。由该溶液制得的仿真丝腈纶 Chinon，曾被评为世界十大发明。又如将 PAN 在 80℃ 左右的浓碱中水解，可得到含有碱金属羧酸基团的可溶胀表面，该纤维具有很好的吸湿性。如果仔细控制水解过程，可以得到很细的真丝一般的纤维。

目前将细旦和其他功能结合开发出更新型的纤维材料。如日本钟纺公司开发的吸湿腈纶 Aqualon 除了吸湿还具有防污功能；钟纺公司还研究纺丝时抑制细孔的形成而是形成巨大的孔洞，从而赋予纤维优良的吸水性及潜在的卷曲性能。爱克斯兰公司开发的吸湿腈纶 K_{823} 及其 K_{826} 具有吸水、吸汗、保水等性能，保水率分别达到 12% ~ 15% 及 25% ~ 30%，它的高吸水型纤维每克纤维可吸水 150 mL，而且吸水速率快，30 s 即可以达到平衡吸水量的 70%。氰胺公司研究的吸水纤维的保水率可以达到 36%。钟纺公司还采用醋酸纤维素酯与 PAN 共混，制得了吸水性良好的腈纶。又如旭化成公司应用嵌段共聚方法，先合成 AN 链节含量为 80%（质量分数）以上的 PAN 为 A 嵌段，然后与含有羧基、氨基等的乙烯基单体反应制得 B 嵌段链节含量达 20%（质量分数）以上的 AB 嵌段共聚物。由该共聚物制备的中空纤维具有优异的选择分离性和很高的水通量。

2）采用混纤技术进行物理改性，开发新颖触感的聚丙烯腈纤维。采用不同 dpf、横截面形态的腈纶长丝组成具有新颖触感的聚丙烯腈混纺纱。不同 dpf 聚丙烯腈系长丝的组成及要求如下。

A 纤维为粗旦，dpf 为 3 ~ 15deW；B 纤维为细旦，dpf 为 0.3 ~ 1.5deW。

A 纤维与 B 纤维用量之比为（1.5 ~ 20）:1。

A 纤维的长丝根数与 B 纤维的长丝根数之比为 1:（30 ~ 1）。

A 纤维与 B 纤维具有不同的横截面形态。

3）采用共聚改性制备差别化腈纶 将氨基基团引入腈纶，所获得的改性聚丙烯腈纤维具有吸收水分时会产生热量的功能，它放出的热量是羊毛的 2 ~ 3 倍，但染色性能无明显改变。

将丙烯腈与不饱和烯烃化合物共聚制得具有高膨松性、高收缩性的丙烯腈系共聚纤维。如含有 93:6:1 的丙烯腈/丙烯酸甲酯/甲代烯丙基磺酸酯共聚物的浆液经纺丝、拉伸、热处理制得具有不同热收缩性能的纤维进行混纤，经纺纱织成具有高膨松性、手感柔软的针织物。

4）改变纤维成形条件制备新型纤维 由日本三菱公司、氰胺公司以及爱克斯兰公司研究开发出具有高保水率的吸湿纤维，保水率分别可达 12% ~ 15%、25% ~ 30%甚至可达 36%；每克纤维可以吸水 150 mL，一般是通过制备具有可膨胀结构的纤维获得高吸水型纤维。这种亲水性腈纶适合制作高档内衣、运动衫、儿童和妇女服装、睡衣、毛巾、浴巾、床上用品、尿布，也可以用于制造高级纸张。

具有超大体积特点的"Courtelle Recoil"纤维，在蒸汽下具有潜在的高收缩性，显示了优异的三维卷曲效果。5dtex 或 3.3dtex 类型的有光或无光纤维可用于超体积编织或作为手织纱线，3.3dtex LC 型适合于运动装和休闲装。Courtelle Recoil 纤维可以单独使用也可以与羊毛、马海毛、羊驼毛、尼龙等混纺，是功能性运动编织织物的高级原料。

5）异型截面腈纶纤维的制备 应用异型截面孔的喷丝板以及改变相应的成形工艺条件，可以制备异型截面腈纶，目前应用于异型截面腈纶纤维的喷丝板孔形有三角形、扁平形、十字形、三叶形、菱形、哑铃形、中空等。异形截面的纤维可以赋予织物手感滑爽、柔软丰满的外观感觉，具有真丝般的光泽以及良好的抗起球性和抗污性能。

目前国外开发的异形截面腈纶有菱形截面纤维、菊花形截面纤维、三角形截面纤维、五角形截面纤维及中空纤维。这些纤维以一定的比例（通常混入 30%左右）与其他纤维进行混纺，可以用于生产棉型、毛型、絮棉型、地毯型多种品种，用作人造毛皮、毛毯、绒毛玩具、室内装饰以及轿车内的装饰材料等，从而赋予纤维在手感、光泽、舒适性等方面更接近于天然纤维的性能。如三菱人造丝公司研究的截面呈不规则的凹凸型纤维，外接圆和内接圆之比为 1.3，侧面沿着纤维轴有无数不连续的平均长度大于或等于 1 μm 的沟槽，使纤维具有麻一样的手感和光泽。Hoechst 公司开发的三叶形截面的腈纶纤维经纺纱以后得到具有特殊光泽且有较大体积和高稳定性、高柔软性的面料，可以用于织造家具用起绒织物和高档毛毯。杜邦公司开发的高功能聚丙烯腈纤维具有 T 形截面，用于运动袜子，其水分的迁移率为棉袜的 3 倍，穿着舒适，有凉爽的感觉。

（5）抗起毛、起球腈纶

美国 Monsanto 公司生产的 Pil-Trol 以及 S-63 改性聚丙烯腈纤维具有优良的抗起毛、起球性能，用于制作工作服、学生制服以及日常穿着的毛衣。旭化成将腈纶丝束在 -20℃以下的低温介质中处理，使纤维表面沿轴向每 100 mm 长无规分布 5 ~ 50 个裂缝，结果织物的抗起球性良好。

日本东邦人造丝公司通过提高丙烯腈含量和采用新的聚合和纺丝工艺制造的 Superia 聚丙烯腈纤维具有耐热和抗起球作用，该纤维可以用于衣着和装饰品，并已获得很大成功。目前已经可以达到 600 t/月的用量。

（6）高收缩腈纶

聚丙烯腈纤维超分子结构的特性赋予该纤维具有热弹性，这为高收缩腈纶的开发创造了条件。常规腈纶的收缩率在4%以下，高收缩腈纶的收缩率为其5~10倍，通常高收缩腈纶是指纤维的沸水收缩率在25%以上。按收缩率高低，腈纶可分为：低收缩型（收缩率20%以下）、高收缩型（收缩率30%左右）、超高收缩型（收缩率大于40%）。通常高收缩腈纶以低纤度毛型为主（6.6dtex以下），近年趋势是向更低纤度（1.6~2.7dtex）、超高收缩率（40%以上）的方向发展。

应用化学和物理改性相结合的方法可以制备高收缩纤维，如增加第二单体的含量改善纤维的拉伸性能，调节热定形及拉伸的工艺参数从而获得具有不同沸水收缩率的高收缩腈纶。收缩率小于30%的收缩腈纶可利用腈纶准晶结构的特性——热弹性，采用改变常规腈纶后处理工艺条件的方法制得。在高于二级转化点（T_g）条件下拉伸纤维，然后在张力下冷却，使伸长的分子链固定下来，制得的纤维因具有内在的收缩应力，在湿热、无张力条件下因被冻结的伸长分子链回缩而导致纤维发生收缩。加热方式可以用热板、水浴与蒸汽，拉伸可分多次进行。改变温度与拉伸倍率可制得不同收缩率的收缩腈纶。收缩率高于30%的高收缩腈纶一般采用改变第二单体的品种与含量的方法制得。在保持腈纶的基本性能条件下，增加第二单体含量，可降低二级转化点（T_g），有利于纤维中大分子链段的运动。在用丙烯酸甲酯（MA）作第二单体时，一般将其含量提高到9%以上，即可较大幅度地提高纤维的收缩率。用氯乙烯（VCl）作第二单体时纤维的收缩率比MA高。

根据不同的收缩率可以制得不同的产品，如收缩率为15%~25%的纱线可以用来生产提花织物、绉类织物；收缩率为20%~35%的纱线可以用来生产膨体毛线、毛毯、地毯以及人造毛皮等；收缩率为35%~50%的纱线可以用来生产人造皮革。应用高收缩腈纶与常规纤维以一定的比例进行混合纺纱（一般混合比例为35:65），在松弛的条件下进行热处理，可产生15%~25%的热收缩率，由于两种纤维的收缩率不同，使纱线（膨体纱）、织物变得膨松、柔软、丰满、厚实，保暖性能更好。获得具有独特风格的膨体纱线，手感丰满柔软、富有弹性。

国外在高收缩腈纶开发方面已经取得较大成果，如德国Bayer公司开发的Dralon X50高收缩腈纶，其收缩率可达到40%。日本钟渊公司开发的Kanekaron HHB及HS其收缩率分别为40%和30%。

表3.7-10列出了目前国内生产的高收缩腈纶的质量指标。

表3.7-10 高收缩腈纶的质量指标

项目	技术要求	检验结果
汽蒸收缩率/%	30±2	30
收缩率不匀率/%	≤4.0	2.0
卷曲数/（个/10 cm）	≥30	36
强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	≥2.5	3.1
纤度/dtex	实测值	2.92
纤维含油率/%	0.35±0.15	0.31
回潮率/%	≤2.0	1.67

（7）有色腈纶

腈纶的纺织加工前染色有三种方法：原液着色、湿丝束染色以及干丝束染色。由于在腈纶生产过程中着色成本低、色牢度高、环境污染相对少，随着色相控制技术的进步，在线生产原液着色腈纶的产量逐步增加，已由20世纪80年代初占各种工艺有色腈纶总产量的10%增加到目前的15%。近年美国Sterling公司在原液着色时加入抗紫外线助剂，生产牌号为Cylight V38的系列产品，可提供13种颜色。日本钟渊化学公司的改性有色腈纶Kanekalon KCD、德国Bayer公司的Dralon X270也采用原液着色生产。Bayer公司的有色腈纶Dralon X270，就是将颜料与溶剂、表面活性剂或少量纺丝溶液先研磨成色浆，然后按一定比例与纺丝溶液混合制成有色原液，再通过常规纺丝方法制得。

腈纶湿丝束染色也称凝胶染色，是指腈纶湿法纺丝过程中对处于凝胶状态的初生纤维用阳离子、直接、分散性染料进行染色的技术。用湿丝束染色工艺生产有色腈纶，成本比原液着色高20%，但色谱齐全、色光鲜艳、改变颜色方便，可用于色彩变化较多的针织、编织服装、人造毛皮、毛毯等领域。为防止收缩腈纶在染色时收缩，常用此法在生产过程中完成着色。Sterling公司采用NaSCN二步法工艺，湿丝束染色（PCF）在水洗之后、热水拉伸之前进行，丝束通过速度约20~30 m/min，有色丝产量占该公司产量的21.5%，占该公司差别化纤维产量的85%。Monsanto、Monte Fibre等公司采用DMAc二步法工艺，在水洗之后、拉伸之前进行湿丝束染色，已实现工业化生产。

腈纶干丝束染色是将本色腈纶成品长丝束经连续蒸汽轧染制成有色腈纶的一种工艺。根据需要变动纤维颜色，此方法的色种变换损耗最小，在腈纶生产厂或后加工厂都能进行。典型工艺是腈纶成品长丝束用含50%尿素的阳离子染液浸轧，轧液率70%，160℃汽蒸10 min，再经70~80℃水洗、皂洗、上油、干燥、卷曲而制得有色腈纶长丝束。该法灵活性最大，可以批量生产，由浅到深各种颜色。日本山东公司、意大利Ilma公司等厂商先后开发了腈纶干丝束连续染色工艺与设备。

（8）高强度腈纶

通常生产高强腈纶进行纺丝时丙烯腈系聚合物的相对分子质量要求在30 000以上。应用极高分子量的聚丙烯腈通过凝胶纺丝可以制备高强度、高性能的腈纶。如德国Hoechst公司应用极高分子量的聚丙烯腈通过凝胶纺丝制备具有优良耐光性和耐化学药品性能的高强纤维Dolamit，其断裂强度为17.66~22.075 N/tex，断裂伸长7%。东丽开发的高强度、高弹性腈纶具有良好的抗化学药品性能，还研究了高强度和高吸水性的腈纶。三菱公司研究的高强度腈纶的强度达到15.81 N/dtex，模量217.22 N/dtex，而且具有耐光和耐化学药品性能。这些纤维可用作石棉代用品和水泥强化材料。目前强度为10.57~13.35 cN/dtex、模量为200 cN/dtex左右的腈纶已上市，它们采用高分子量聚合物通过凝胶纺丝和超高倍拉伸技术制得。日本东丽公司开发的高强度高模量腈纶，商品名为Atlan，是通过应用超高分子量聚合物进行纺丝并经过多级拉伸工艺制备而成的，它可以在150℃下与水泥凝固在一起，用于代替石棉。

腈纶纤维的强度随聚合物分子量的增加而增加，应用高分子量纤维与常规分子量纤维进行混纺（通常比例为40:60）可以达到刚柔相结合的目的，纤维的强度高、手感硬爽、弹性好，织物的纤维抗倒伏性好，织物的风格内刚外柔、弹性十足。

（9）复合组分腈纶纤维

复合组分腈纶纤维包括腈纶复合纤维和含有两种或两种以上组分的随机型纤维。腈纶复合纤维有皮芯型（同心或偏心）、并列型、海岛型以及裂离型纤维等，采用具有双计量泵及复合喷丝组件的复合纺丝机制备而成。该种纤维可以是具有导电性或阻燃性或光导性的功能纤维，也可以是具有永久卷曲性或中空或异型或超细的差别化纤维。美国American

Cyanamid公司纤维部开发的双组分聚丙烯腈纤维具有可逆的卷曲特性，可制成精制纱，加工成织物后，经机器洗和干燥过程仍可恢复原有的蓬松度。

并列型腈纶复合纤维利用两种聚合物在纤维截面上的不对称分布，通过后处理产生收缩率的差异，使纤维具有立体螺旋状卷曲，赋予纤维羊毛般的蓬松性和弹性。这种纤维可以生产仿毛类绒线、针织物、毛毯和地毯，也可以与其它纤维进行混纺，当加入量为10%～15%时即能改善织物的外观和手感，而且还能提高地毯的抗倒伏性能。

(10) 腈纶基碳纤维

对PAN在低于400℃进行热处理，腈基会发生缩合，然后进行脱氢反应，形成由萘啶环组成的梯形聚合物。通过环化反应制得的聚丙烯腈预氧化纤维具有优良的阻燃和耐热性能。将该纤维在400～1 000℃进一步热处理，梯形聚合物的杂原子脱去并形成石墨结构，从而成为碳纤维。熔纺腈纶的干、湿态强度和钩强明显高于常规腈纶，因此很适合作为碳纤维的原丝。

世界上以腈纶为母体纤维的碳纤维生产厂商很多，如东丽公司、东邦人造丝公司、旭化成公司、三菱公司、Hercles公司、BASF公司以及Amoco公司、考陶尔茨公司、台湾塑胶公司，此外还有一些其他公司生产的以腈纶为母体纤维的碳纤维的腈纶原丝分别由考陶尔茨、三菱、东丽、东邦等公司供应。我国碳纤维原丝研制始于20世纪70年代初，国内原丝与发达国家相比，还有较大差距。首先是生产规模小、成本高，其次是原丝质量稳定性差，在杂质含量、强度、纤度与强度均匀性、毛丝断头数和分纤性上与国外均有差距。另外，品种单一，不能满足各种应用的需要，如40 kg以上大丝束尚未开发，使吉化助剂厂引进的RK公司100 t/a大丝束炭化装置能力不能充分发挥。随着国内经济发展，碳纤维作为新型材料在民用航空、汽车、高速快艇、体育用品、化工密封垫料、绝热材料、高层建筑以及桥梁、高架公路等行业中已获得广泛应用，目前已有500 t/a市场需求。作为聚丙烯腈基碳纤维的原料——特殊要求的聚丙烯腈长丝的发展前景看好。腈纶行业要充分利用多年的生产经验、发挥自身的优势，及时抓好这一差别化品种开发，不但可以适应市场需要，也将为腈纶生产厂带来丰厚的效益。

编写：张 瑜（东华大学）

第8章　聚乙烯醇纤维

1　纺丝方法

聚乙烯醇含有大量羟基，分子间力较强，其熔点与分解温度接近，一般不能采用普通的熔融纺丝方法加工成纤维，而是采用湿法、干法、干湿法和半熔融法等纺丝方法进行纺丝。

1.1　湿法纺丝

聚乙烯醇湿法纺丝通常是将聚乙烯醇溶于水中，其溶液经过滤、脱泡后，通过计量泵、喷丝头直接进入凝固浴。纺丝凝固浴一般为 Na_2SO_4 饱和水溶液，纺出的初生纤维经二浴湿热拉伸和热处理获得聚乙烯醇长丝束。如作为纺织用纤维还需进行缩甲醛化等后处理得到维纶，即丝束在热处理后进行切断、缩甲醛化、水洗、干燥、开纤等工艺。

聚乙烯醇湿法纺丝的纺丝速度一般在 100 m/min 以内，且喷丝头拉伸比较小。但由于从喷丝孔喷出的纺丝细流直接与凝固浴接触，凝固能力较强，凝固时间短，可采用孔数较多的喷丝板纺丝，纺丝时聚乙烯醇溶液的浓度在 15%～20%之间。由湿法纺丝获得的纤维横截面为肾形，具有皮芯层结构，适于纺制维纶短纤维、维纶牵切纱、聚乙烯醇中强中模纤维、水溶温度较高的聚乙烯醇纤维。

1.2　干法纺丝

聚乙烯醇干法纺丝溶液与湿法纺丝溶液的制备过程基本相同，主要区别在于干法纺丝溶液浓度（20%～50%）和温度（100～130℃）较高，纤维的成形是利用热空气加热使初生纤维中所含的溶剂（水）蒸发固化后获得。干法纺丝时周围的介质是热空气，空气对纤维的摩擦阻力较小，纺丝速度较高，一般在 100～1 000 m/min 之间。由于蒸发初生纤维中的溶剂需要大量的热能，以及传递到每一根纤维的热量及均匀性要求较高，因此干法纺丝只适用于喷丝孔数少的喷丝板纺丝，一般为几孔到几百孔。

干法纺丝获得的纤维横截面多为豆形或接近圆形，表面光滑，结构比较均匀，力学性能较好，适于纺制聚乙烯醇长丝、水溶纤维、帘子线等。

1.3　湿法凝胶纺丝

聚乙烯醇湿法凝胶纺丝是 20 世纪末开发的新的纺丝方法。从喷丝孔喷出的纺丝细流直接进入冷冻的凝固浴中使其形成凝胶态初生纤维，其后经萃取、干燥、拉伸、定形处理，得到聚乙烯醇纤维。

聚乙烯醇湿法凝胶纺丝与普通湿法纺丝相比，其初生纤维不带盐，结构均匀，脱除溶剂和拉伸热处理后，纤维横截面仍为圆形，大分子的取向度和结晶度较高，可由此方法获得高强高模纤维。采用部分醇解的聚乙烯醇纺丝可以制得水溶温度在 5～90℃之间的一系列水溶纤维，用该纺丝方法将聚乙烯醇与其他聚合物共混纺丝还可得到复合改性纤维。由于湿法凝胶纺丝所用的溶剂和凝固剂、萃取剂均为有机溶剂，纺丝过程在密闭状态下进行，所有溶剂均循环使用，无废气废液排出，是一种环保型纺丝技术。

1.4　半熔融纺丝

聚乙烯醇半熔融纺丝与干法纺丝基本相同，不同之处在于干法纺丝水是作为溶剂使用，而半熔融纺丝是用水或丙三醇等作增塑剂。增塑剂含量一般在 30%左右，使聚乙烯醇的熔点降低，在分解温度之下能熔融形成熔体，因此聚乙烯醇半熔融纺丝工艺流程较为简单。聚乙烯醇半熔融纺丝可纺单丝或复丝，纤维强度较高。

1.5　FWB 纤维纺丝

FWB 纤维是指聚乙烯醇水溶液中加入硼化物后用湿法纺丝获得的纤维。在聚乙烯醇水溶液中添加 0.5%～3%的硼酸或硼砂，用酸调节 pH 值至 4～5，在 NaOH 和 Na_2SO_4 水溶液中使纺丝细流凝固形成初生纤维，再经二浴湿热拉伸、中和、水洗、干燥、热拉伸定形获得 FWB 纤维。由于含硼湿法纺丝纤维的结构比较均匀，水洗后纤维中的硼含量在 0.2%～0.5%左右，总拉伸倍数一般为 13～14 倍，最高可达 20 倍以上，纤维强度高。FWB 纤维可做成长丝束，也可切断成短纤维或超短纤维，主要用于制作汽车轮胎帘子线、高强力运输带、塑料或橡胶增强纤维、水泥或混凝土增强纤维等。

1.6　干湿法凝胶纺丝

干湿法纺丝是生产高性能纤维的方法之一。干湿法凝胶纺丝将干法和湿法纺丝技术有机地结合起来，具有十分明显的优点，首先是纺丝溶液通过空气层，丝条在尚未凝固之前可进行较大倍数的拉伸，使纤维中的大分子有较高的预取向度，对获得高强高模纤维十分有利。其次是可用浓度高、黏度大的纺丝溶液纺丝，喷丝速度可调范围较大，每分钟从数米到数百米，生产效率高。纺丝组件与凝固浴的温差可以很大，不需要特殊的隔热系统。干湿法纺丝应注意解决的问题是聚合物溶液的喷丝漫板问题，漫板主要与聚合物溶液的质量、黏弹性、表面张力、纺丝速度、喷丝孔几何形状、喷丝板的材质和粗糙度等有关，生产过程中可以通过提高溶液质量、调整工艺参数和喷丝板结构尺寸等加以解决。干湿法纺丝可以纺制聚乙烯醇超高强高模纤维、水溶纤维长丝束和短纤维等。

1.7　共混纺丝

聚乙烯醇与天然水溶性聚合物、合成水溶性聚合物、非水溶性聚合物乳液、一些特殊的添加剂（如颜料、陶瓷粉、阻燃剂、灭菌剂）等共混纺丝可获得改性的、或具有某些功能的聚乙烯醇纤维。共混的方式有两种，一是聚乙烯醇与需添加的其他物料同时从溶解釜加料口加入，混合溶解、过滤、脱泡和纺丝。二是将聚乙烯醇与其他物料分别溶解、过滤、脱泡，在纺丝前分别计量后进入静态或动态混合器使溶液混合均匀，再从喷丝孔挤入凝固浴中形成纤维，共混纺丝可以纺制出不同功能、多种规格的改性聚乙烯醇纤维，如聚乙烯醇蛋白纤维、聚乙烯醇阻燃纤维、聚乙烯醇灭菌纤维、聚乙烯醇远红外保暖纤维等。

2　结构与性能

2.1　结构

2.1.1　分子结构

聚乙烯醇的聚合度、聚合度分布、醇解度、立体构型、单体连接方式、支化度、末端基等对其纤维性能的影响极大，因此应根据纤维的性能要求合理选择聚乙烯醇的规格。

1）聚合度　平均聚合度与纤维的力学性能密切相关，大量实践证明在一定范围内聚乙烯醇聚合度越高纤维强度越高，因此制备高强高模纤维一般要求采用高聚合度聚乙烯醇作原料。国内外对高聚合度聚乙烯醇纺丝做了大量工作，特别是日本有关聚乙烯醇超高强高模纤维申请了不少专利，发表了许多文章。说明采用同一纺丝方法，聚乙烯醇聚合度高，纤维强度和模量亦高。当然纺丝方法不同，其纤维强度也不相同。聚合度与纤维强度的相互关系见表3.8-1。

表3.8-1　聚乙烯醇聚合度与纤维强度和模量的关系

专　　利	纺丝方法	聚合度	强度/(cN/dtex)	弹性模量/(cN/dtex)
特开照61-215711	干湿法	3 100	15.9	366.2
特开照62-289606	干湿法	4 900	18.5	344.6
特开照62-162010	干湿法	6 600	22.9	440.0
特开平1-124611	干湿法	7 000	24.3	552.3
国内工业装置生产	普通湿法	1 700～2 000	7.5	150
国内工业装置生产	FWB纤维	1 700～2 000	11.0	260

2）分子量分布　与其他成纤聚合物一样，由于醋酸乙烯聚合时，常常会发生链转移，使其醇解后形成分子量不等的聚乙烯醇。聚乙烯醇分子量分布将影响纤维的强度及其他性能。聚乙烯醇分子量分布与纤维强度的关系以及纤维级聚乙烯醇分子量的分布如图3.8-1和图3.8-2所示。

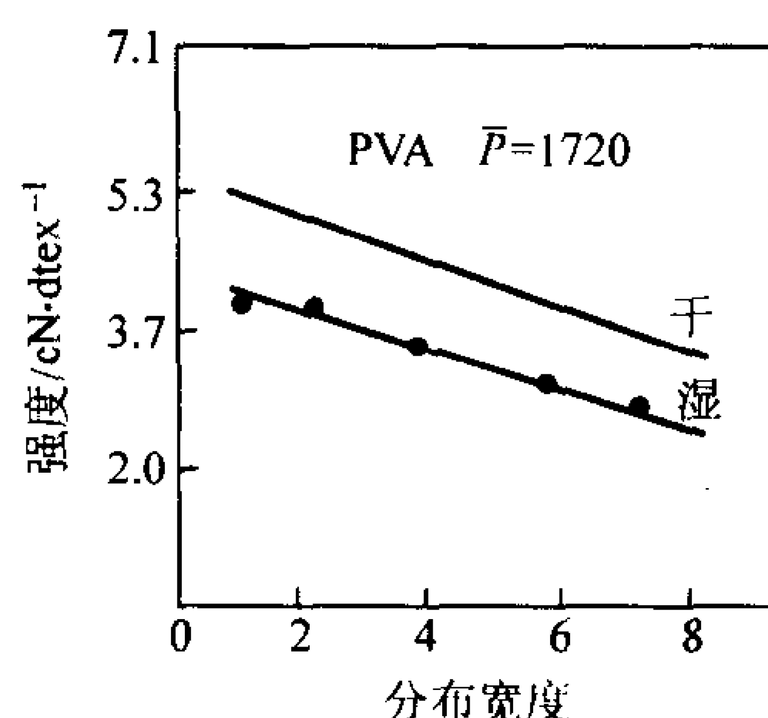


图3.8-1　聚乙烯醇分子量分布宽度与纤维强度的关系

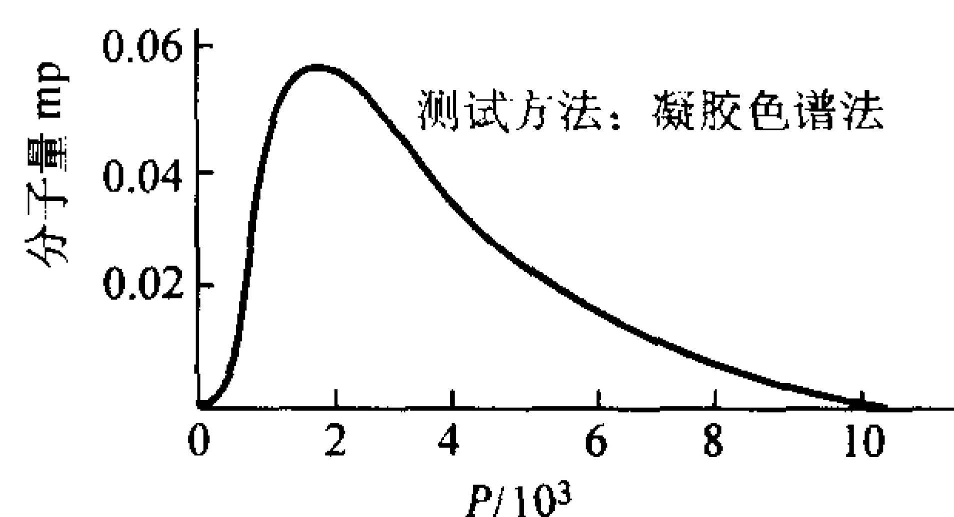


图3.8-2　纤维级聚乙烯醇分子量的分布

3）醇解度　聚乙烯醇的醇解度对溶液可纺性、纤维强度和水溶性影响极大。因为大分子上存在着体积较大的醋酸基，不但阻碍纤维中大分子的取向和结晶，而且降低了分子间的作用力，纤维强度降低，水溶性较好。工业上生产高强高模纤维和耐水性要求较高的纤维时，应尽量选用高醇解度聚乙烯醇作为原料。生产聚乙烯醇水溶纤维时，根据不同的水溶温度选择不同醇解度的聚乙烯醇作原料。聚乙烯醇醋酸基含量对纤维强度和水中软化点的影响如图3.8-3和图3.8-4所示。

4）立体结构　聚乙烯醇羟基在大分子上的位置不同，可分为等规立构（I-PVA），间规立构（S-PVA）和无规立构（A-PVA）三种立体结构。在这三种结构中，S-PVA的规整

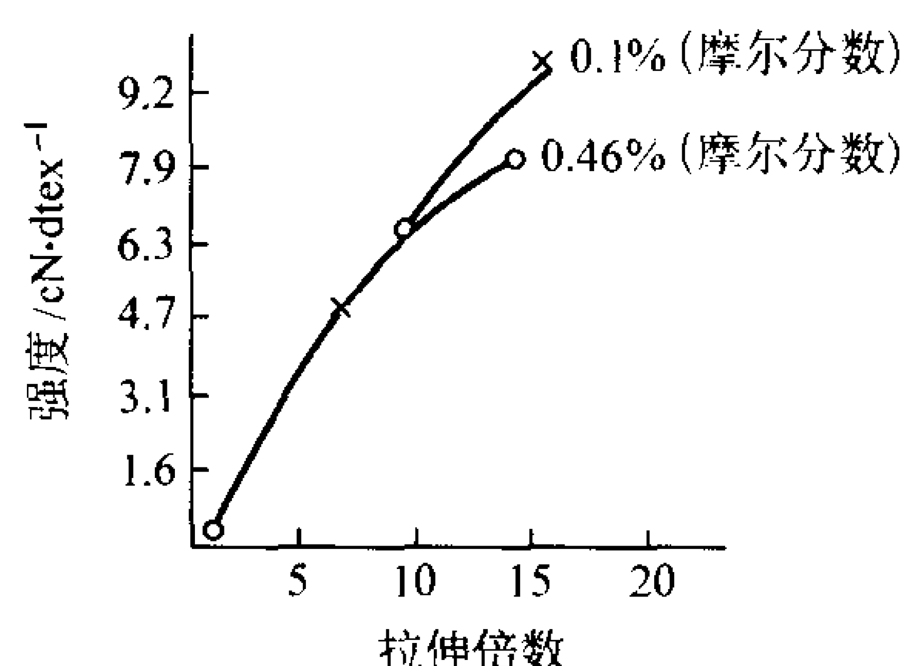


图3.8-3　聚乙烯醇醋酸基含量对纤维强度的影响

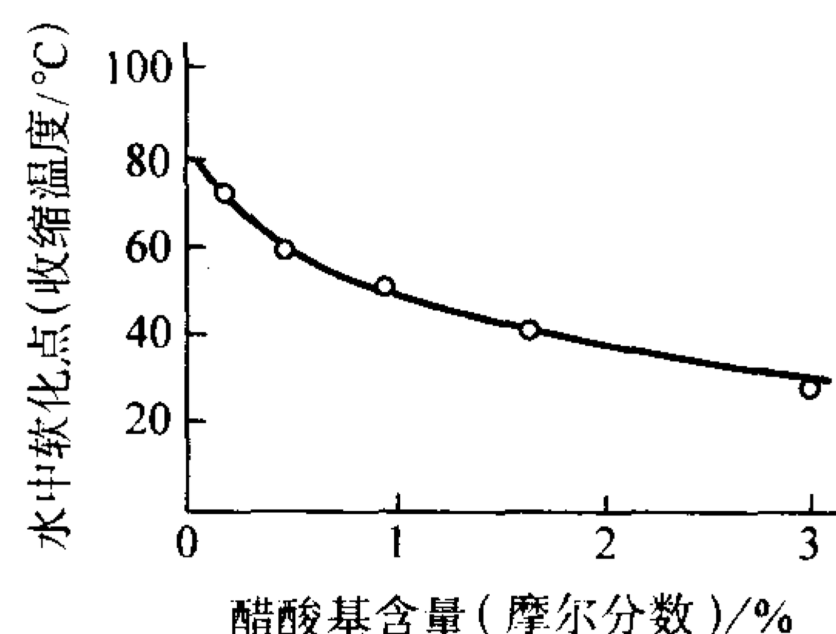


图3.8-4　聚乙烯醇醋酸基含量对纤维水中软化点的影响

性最好，I-PVA次之，A-PVA最差。完全醇解的聚乙烯醇的立体结构构象如图3.8-5所示。聚乙烯醇全同立构和间同立构红外光谱如图3.8-6所示。

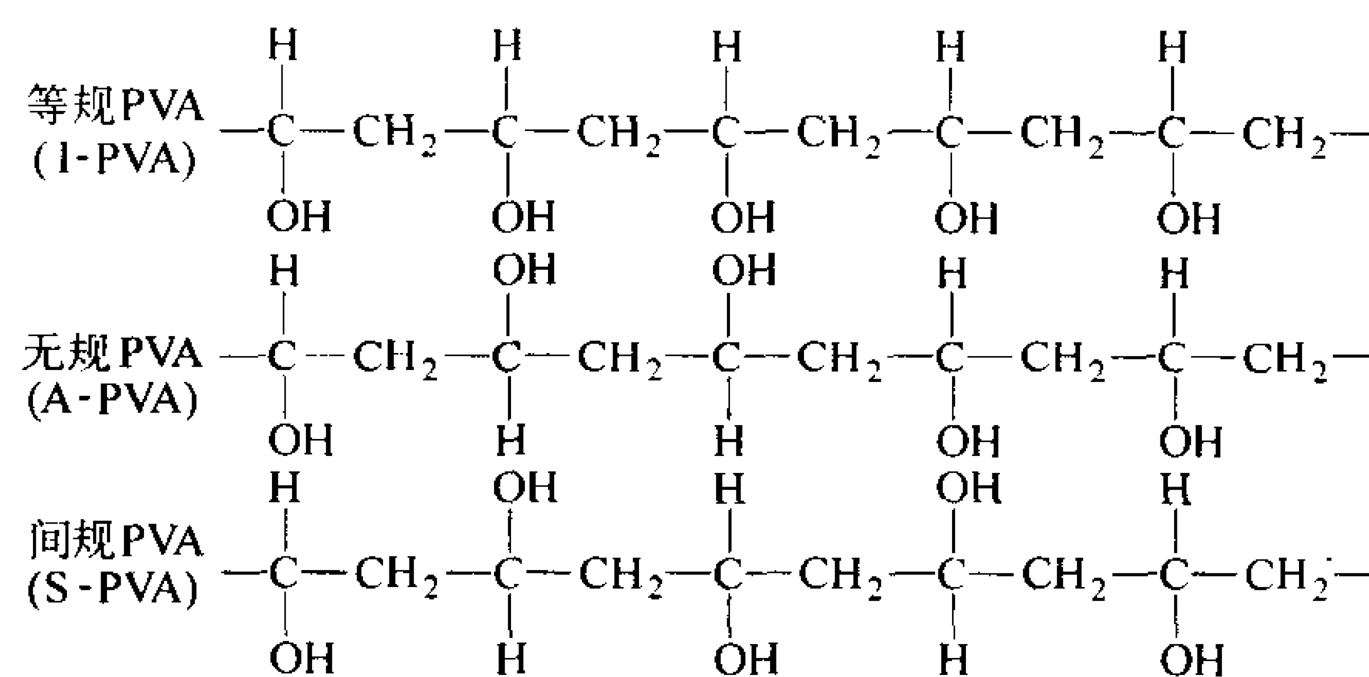


图3.8-5　完全醇解的聚乙烯醇的立体结构构象

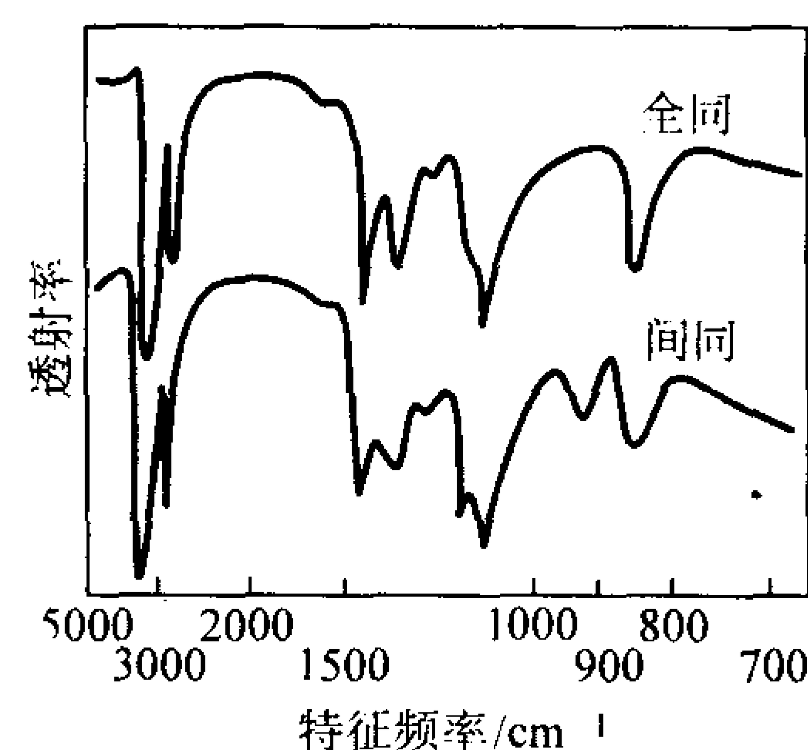


图3.8-6　聚乙烯醇全同立构和间同立构红外光谱

聚乙烯醇的立体规整性愈好，分子间靠得愈紧密，通过拉伸后的纤维结晶度愈高，纤维的力学性能和耐热水性能愈好。如间规立构聚乙烯醇大分子之间最容易形成氢键，在150～220℃结晶速率最快，可耐150℃热水。

5）连接方式　醋酸乙烯单体在聚合过程中，因聚合条件不同连接方式也不相同，经醇解后就会得到“头-尾”相连、“头-头”相连或“尾-尾”相连，或混合结构的聚乙烯醇。“头-尾”结构的聚乙烯醇，羟基的排列规整，有利于大分子的取向和结晶，纤维的力学性能和耐热水性能好。而

"头-头"结构或"尾-尾"结构，由于羟基的立体障碍，规整性较差，纤维的结晶性受到影响，耐热水性较差。"头-头"结构含量对热处理纤维在沸水中收缩率的影响见表 3.8-2。

表 3.8-2　"头-头"结构对聚乙烯醇纤维在沸水中收缩率的影响

"头-头"结构含量(摩尔分数)/%		0.50		0.80		1.60	
热位伸倍数	热收缩/%	收缩率/%	纤维形状	收缩率/%	纤维形状	收缩率/%	纤维形状
4	0	6.4	很好	6.0	很好	10.7	良好
	10	4.4	很好	5.4	很好	6.6	很好
3	0	12.1	良好	31.8	稍差	44.3	不好
	10	5.3	良好	9.6	良好	33.0	稍差
2	0	—	不好	—	不好	—	不好
	10	—	良好	—	不好	—	不好

注：商品聚乙烯醇中，"头-头"结构的含量一般为 1.6% ~ 1.8%（摩尔分数）。

6）支化度　聚乙烯醇大分子上连接少量支链是不可避免的，支链的长短和多少由聚合条件决定。含有支链的聚乙烯醇结构不但会影响溶液的可纺性，还会影响聚乙烯醇纤维在拉伸过程中的结晶、纤维的强度和耐热水性能。因此，纺制高强高模纤维时应尽量选用低支化度的聚乙烯醇作原料。

7）羰基和羧基　羰基在聚乙烯醇主链上极少，主要在大分子的末端。聚乙烯醇羰基含量通常为 0.01% ~ 0.03%（摩尔分数），但羰基带有较强的负电性，在高温下脱水形成共轭双键，会使纤维发黄。

在聚乙烯醇大分子末端除含少量羰基外，还含一定量的羧基，羧基有吸收盐基染料、遇碱生成钠盐（—COONa）的特性。该钠盐在高温下使聚乙烯醇氧化脱水，同样使纤维发黄。因此应选择精制的醋酸乙烯生产聚乙烯醇作纤维原料，在纺丝过程中合理控制纺丝工艺条件，避免纤维发黄。

2.1.2　超分子结构

聚乙烯醇纤维超分子结构是指纤维中的结晶、取向及非晶区结构，这些结构直接决定纤维的性能和应用范围。

1）结晶结构与结晶度　X-射线衍射分析表明，聚乙烯醇结晶属于单斜晶系，晶胞由两个结构单元组成，其晶格大小因测定方法和测定者不同而有差异（见表 3.8-3）。

表 3.8-3　聚乙烯醇的单元晶格尺寸

方法	a/nm	b/nm	c/nm	β
X 射线	0.781	0.252	0.551	90°42′
衍射法	0.782	0.252	0.560	90°
	0.783	0.252	0.553	87°
	0.781	0.252	0.551	91°42′
	0.785 ± 0.001	0.253 ± 0.000 1	0.549 5 ± 0.000 7	90°10′ ± 20′

聚乙烯醇纤维单元晶胞结构如图 3.8-7 所示。

聚乙烯醇单元晶格长度为 2.52 nm，单元晶格长度方向的链节数为 1，大分子链的横截面积为 2.15 nm²，1 cm² 截面上的分子链为 4.65×10^{14}。

聚乙烯醇纤维结晶度可以用 X 射线衍射法、密度法和热分析法等多种方法测定。纤维中晶区密度为 1.345 g/cm³，

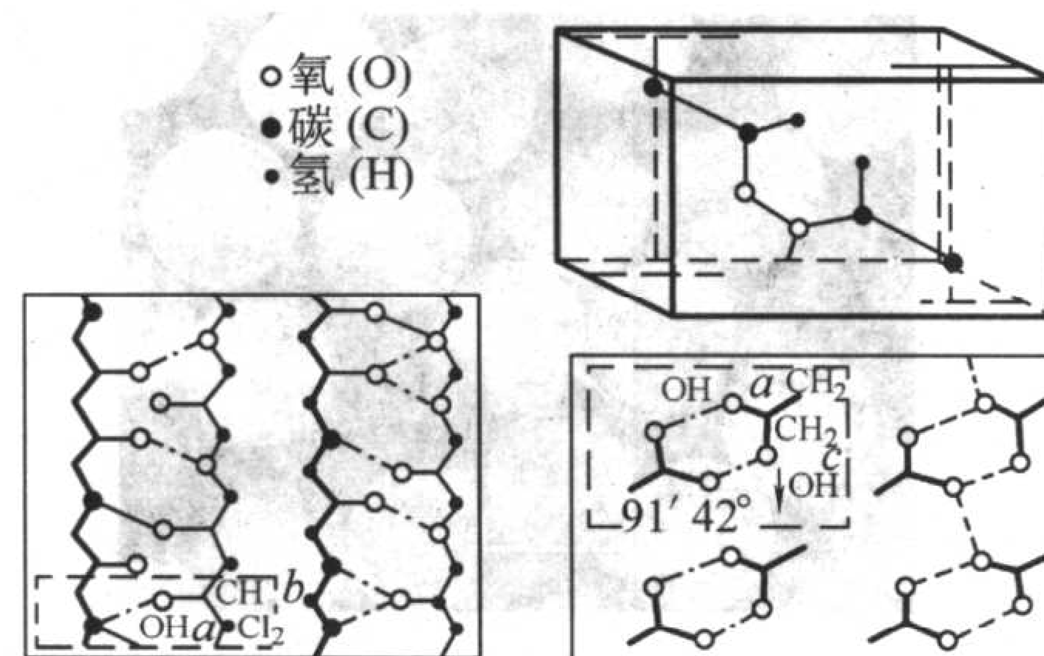


图 3.8-7　聚乙烯醇纤维单元晶胞结构示意图

非晶区为 1.269 g/cm³。结晶度为 65% ~ 75% 的聚乙烯醇纤维的密度的 1.30 ~ 1.32 g/cm³。随着结晶度的增大，断裂强度和初始模量随之增加，稳定性相应提高。结晶度对聚乙烯醇纤维水溶纤维的水溶温度影响极大，控制纤维结晶度是制造聚乙烯醇水溶纤维的关键。

2）非晶态结构　聚乙烯醇纤维在纺丝过程中，通过热拉伸和热处理，部分大分子进入晶格，形成结晶，但仍有部分处于非晶态，因此纤维密度介于晶区和非晶区密度之间。非晶态结构对纤维的强度、模量、伸长和耐水性影响极大，因为纤维的力学破坏主要发生在非晶区的薄弱环节。在生产高强高模纤维时，应尽量减少纤维中的薄弱环节，提高缚结分子数。对于生产纺织用纤维，应保持适当的非晶区结构，为吸湿和染色提供所需的羟基。

3）取向度　纤维的取向度是指大分子或结晶沿纤维轴取向的程度。聚乙烯醇纤维在低温下拉伸时，一般只发生链段取向，而在玻璃化温度以上，特别是在 200 ~ 220℃左右进行拉伸时，大分子链才有可能获得取向。晶区的取向较非晶区复杂，这是因为大分子链在应力作用下的取向使原有结晶单元破坏和新的结晶单元形成，某些大分子链贯穿于几个晶区或几个非晶区。纤维拉伸后大分子及其晶区的取向度愈高纤维强度愈高，同时纤维中大分子取向有利于结晶结构的形成。纤维取向度的测定有 X 射线衍射法、双折射法和声速法等方法。

4）纤维横截面形态结构　聚乙烯醇通过不同纺丝方法获得的纤维除取向和结晶不同以外，其横截面形态结构差异亦较大。如采用硫酸钠作为凝固浴纺丝成形的纤维横截面呈肾形，有较厚的皮层结构（见图 3.8-8），干湿法凝胶纺丝和湿法凝胶纺丝纤维的横截面为圆形（见图 3.8-9），干法纺丝成形的纤维横截面为豆形（见图 3.8-10）。

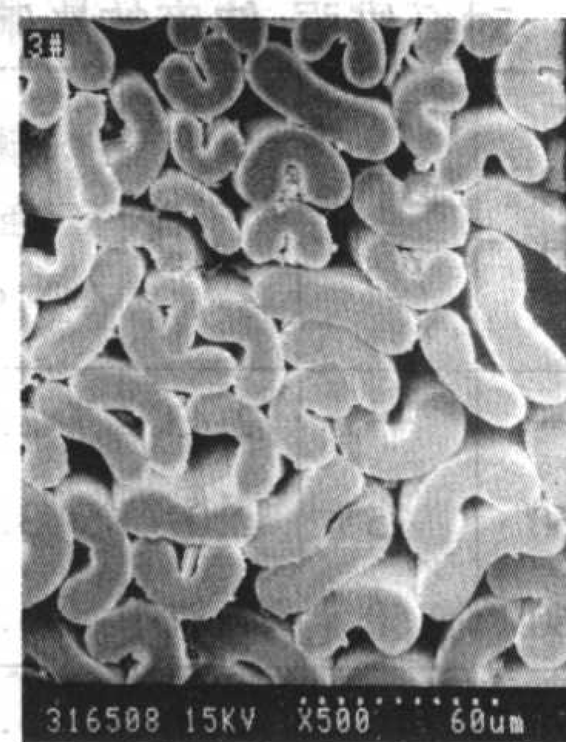


图 3.8-8　维纶纤维横截面

2.2　性能

2.2.1　力学性能

聚乙烯醇主链为碳-碳链结构，侧基上有大量羟基（38.6%），分子间相互作用力强，链中键的离解能为 25 ~ 314 kJ/mol，机械破坏能为 250 kJ/mol，分子间相互作用能为 38 ~ 42 kJ/mol，内聚能密度为 159CED。聚乙烯醇大分子截面

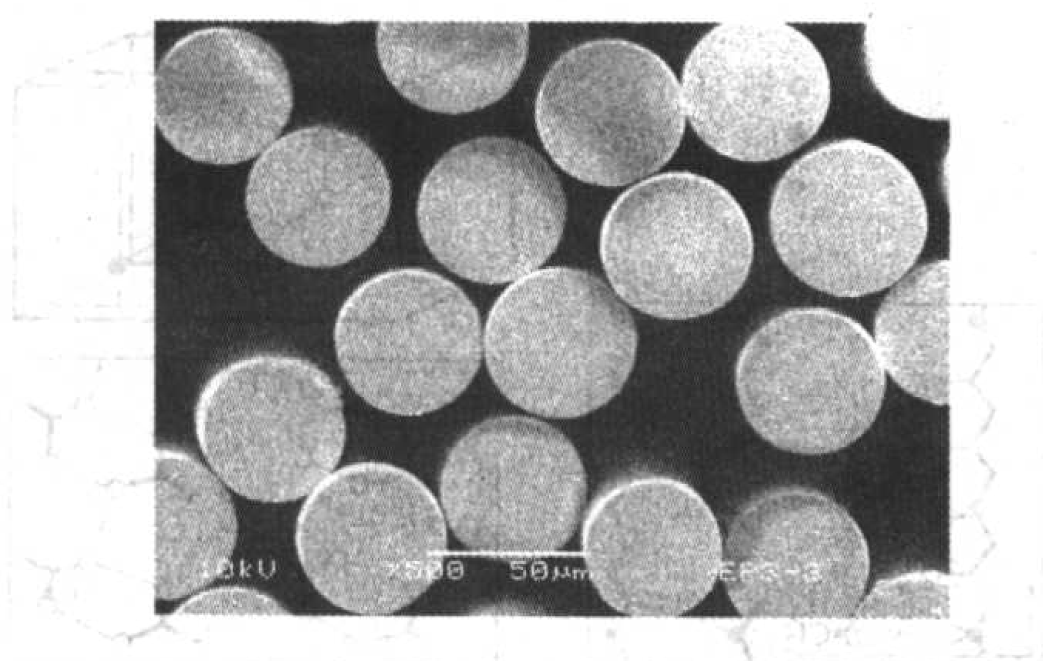


图 3.8-9 PVA 冻胶纺纤维横截面

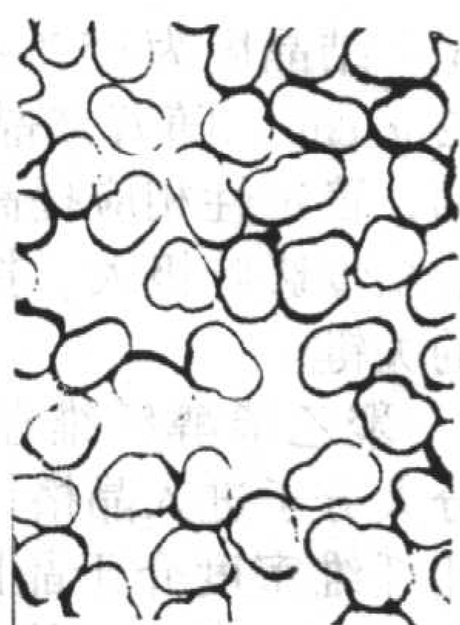


图 3.8-10 干法纺丝成形的纤维横截面

积小，因此其纤维有较高的理论强度和模量，分别为 210 cN/dtex 和 2003 cN/dtex，是除聚乙烯纤维以外强度较高的聚烯烃纤维。

聚乙烯醇可以通过湿法、干法、凝胶法、半熔融法等不同方法纺丝获得纤维，还可与其他高分子共混纺丝获得改性纤维。

(1) 湿法纺丝纤维

用聚合度 1 700 的 PVA 配制成浓度 15% ~ 16% 的水溶液，在 Na_2SO_4 水溶液中纺丝，然后进行湿热拉伸、干热拉伸、热处理和缩醛化等后处理，得到服饰用维纶纤维。纤维通过不同的纺丝过程，其性能会发生很大的变化，因此可根据需要，取其纺丝过程中的纤维加以应用。

1) 湿热拉伸纤维　聚乙烯醇初生纤维虽经凝固浴凝固成形，但强度仍较低，用处不大，尚需对纤维进一步热拉伸，使大分子的取向度和结晶度提高，纤维力学性能和耐热水性能提高。不同湿热拉伸浴组成和不同拉伸率获得的纤维强-伸度见表 3.8-4。

表 3.8-4 在湿热处理浴中不同组成和拉伸率对纤维强-伸度的影响

湿热拉伸浴组成 /g·L⁻¹		浴温 /℃	拉伸率 /%	线密度 /dtex	干断裂强度 /cN·dtex⁻¹	干断裂伸长率 /%	强度提高率 /%
Na_2SO_4	$ZnSO_4$						
—	—	—	—	2.43	2.93	2.20	0
96	15	60	25	2.09	3.45	18.6	17.8
96	15	60	50	1.87	3.66	17.1	24.7
201	15	90	25	1.98	3.76	18.0	28.2
201	15	90	50	1.71	4.23	13.8	44.1
201	15	90	70	1.53	4.38	14.5	49.2
300	17.5	90	25	2.00	3.51	18.5	19.6
300	17.5	90	50	1.82	3.99	15.1	36.1
300	17.5	90	70	1.61	3.96	16.1	35.1
385	16	90	25	1.96	3.60	17.9	22.9
385	16	90	50	1.71	3.90	15.4	33.1
385	16	90	75	1.59	4.61	12.1	57.1
385	16	90	82	1.53	4.65	11.9	58.8
385	16	90	100	1.48	4.81	11.2	64.1

2) 干热拉伸纤维　干热拉伸是在两个罗拉之间安装丝束加热箱体，加热后丝束温度一般在 210℃以上，接近纤维熔点时再进行拉伸，拉伸倍数由两个罗拉的速度差决定。由于纺丝时喷丝头和湿拉伸倍数不同，干热拉伸后纤维的强度和伸长率也不同。在纤维制造过程中，选择合理的拉伸条件是必要的，拉伸温度与纤维强-伸度的关系如图 3.8-11 所示。湿热拉伸后的纤维在进行干热拉伸时，随着拉伸温度的升高，纤维强度增加，特别是在 200℃以上拉伸时强度增加更快。但超过 230℃，强度反而下降，这可能是该温度已经接近分解温度，纤维结构已开始受到破坏的原因。

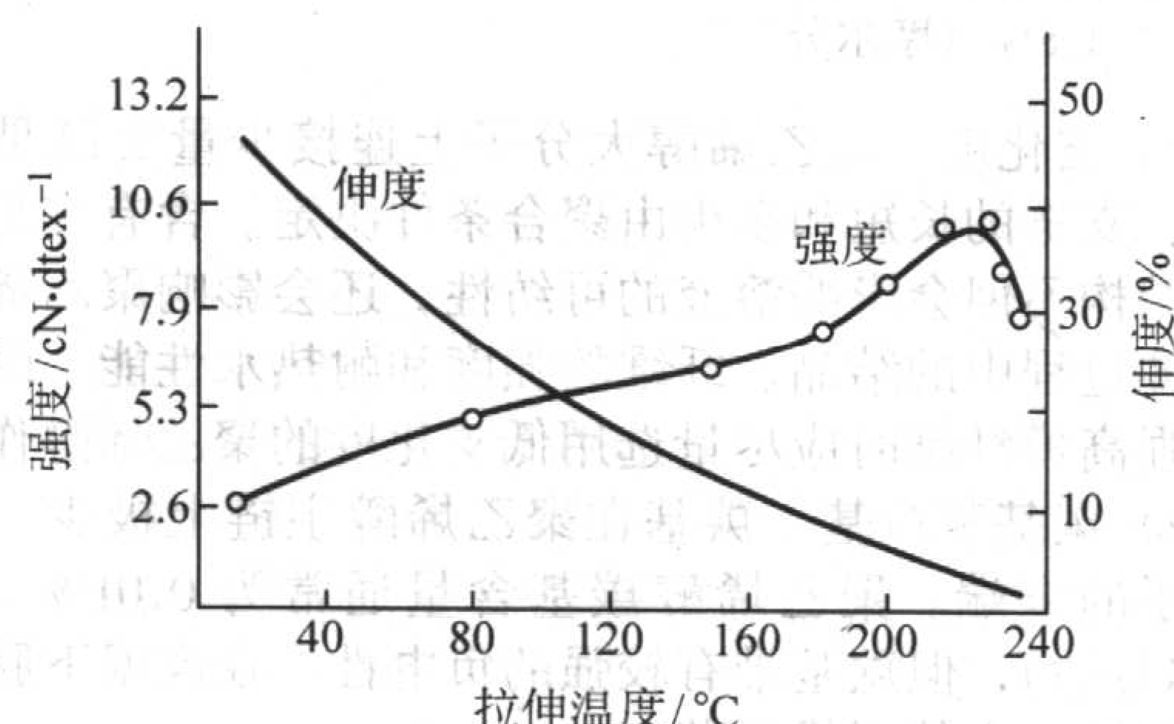


图 3.8-11 拉伸温度与纤维强-伸度的关系

聚乙烯醇湿法纺丝纤维在喷丝头、导丝盘、湿热和干热各点均要进行拉伸，纤维总拉伸倍数与强度和伸长率的关系如图 3.8-12 所示。总拉伸倍数愈高，纤维强度愈高，伸长率愈低。总拉伸倍数对纤维在水中的收缩率也有较大影响，高倍拉伸后的纤维在 80℃以下收缩率低，在高温下发生较大收缩（见图 3.8-13）。

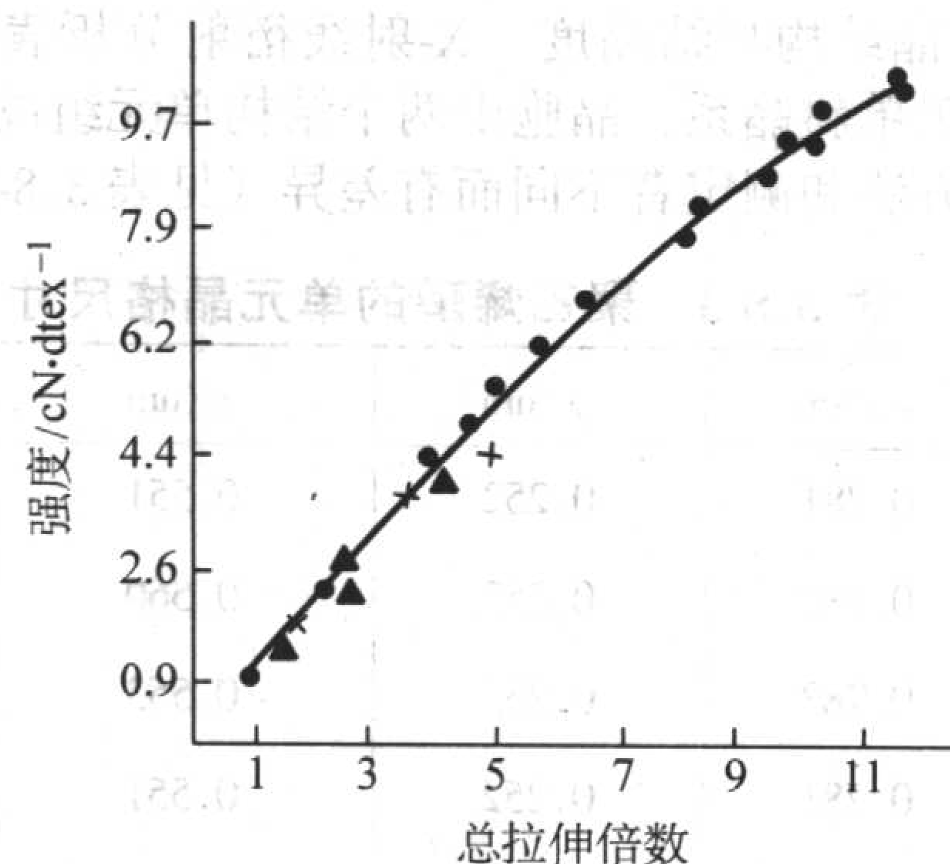


图 3.8-12 纤维总拉伸倍数与强度和伸长率的关系

3) 热处理纤维　聚乙烯醇纤维作为纺织材料必须具有足够好的耐热水性能，因此需要进行热处理和缩甲醛化。纤维在进行热拉伸后，还要在 220 ~ 230℃之间热处理 1 ~ 2 min，并进行适当的收缩。热处理后纤维因结晶而使纤维在 90℃以上的热水中才会发生收缩。

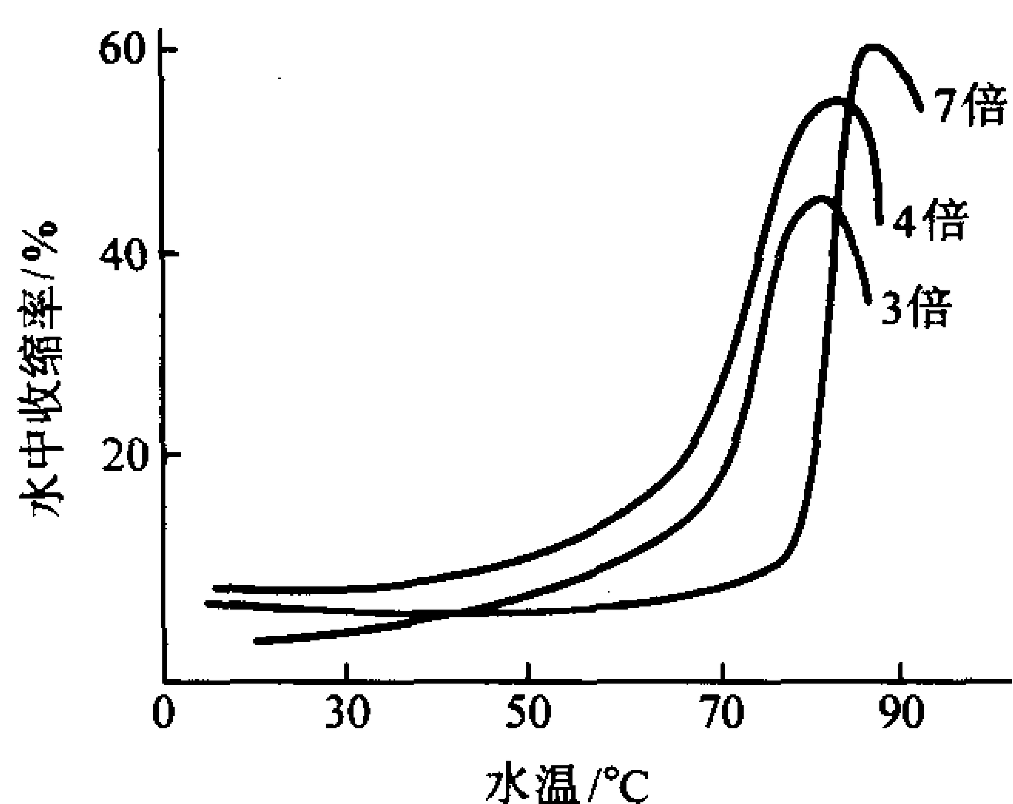


图 3.8-13 不同拉伸倍数的聚乙烯醇纤维在热水中的收缩率

4）缩甲醛化纤维（维纶） 聚乙烯醇纤维经热处理后耐热水温度虽然可以达到90℃以上，但仍不能满足纺织染整及穿着洗涤的要求，还需进一步提高耐热水性能。缩甲醛化是提高耐热水性能的方法之一，聚乙烯醇纤维经缩甲醛化后，耐热水性能可从96℃左右提高到115℃。聚乙烯醇纤维缩甲醛短纤和长丝性能见表3.8-5和表3.8-6。

表 3.8-5 聚乙烯醇纤维缩甲醛短纤强-伸度

序号	指标名称	单位	优等品	一等品	二等品
1	干断裂强度	cN/dtex	4.4		4.2
2	干断裂伸长度	%	17±2.0	17±3.0	17±4.0
3	湿断裂强度	cN/dtex	3.4		3.3

表 3.8-6 聚乙烯醇纤维缩甲醛长丝强-伸度

项目	单位	指标	项目	单位	指标
线密度	dtex	1.11	干湿强力比	%	82
干断裂强度	cN/dtex	6.36	干结节伸度	%	11~14
湿断裂强度	cN/dtex	5.21	湿结节强度	cN/dtex	4.42~5.30
干断裂伸度	%	14.0	湿结节伸度	%	12~15
湿断裂伸度	%	14.5			

聚乙烯醇纤维缩甲醛度对其伸长率和回弹率的影响如图3.8-14所示。聚乙烯醇纤维和维纶干、湿态下的应力-应变曲线如图3.8-15和图3.8-16所示。温度对纤维强度的影响如图3.8-17所示。

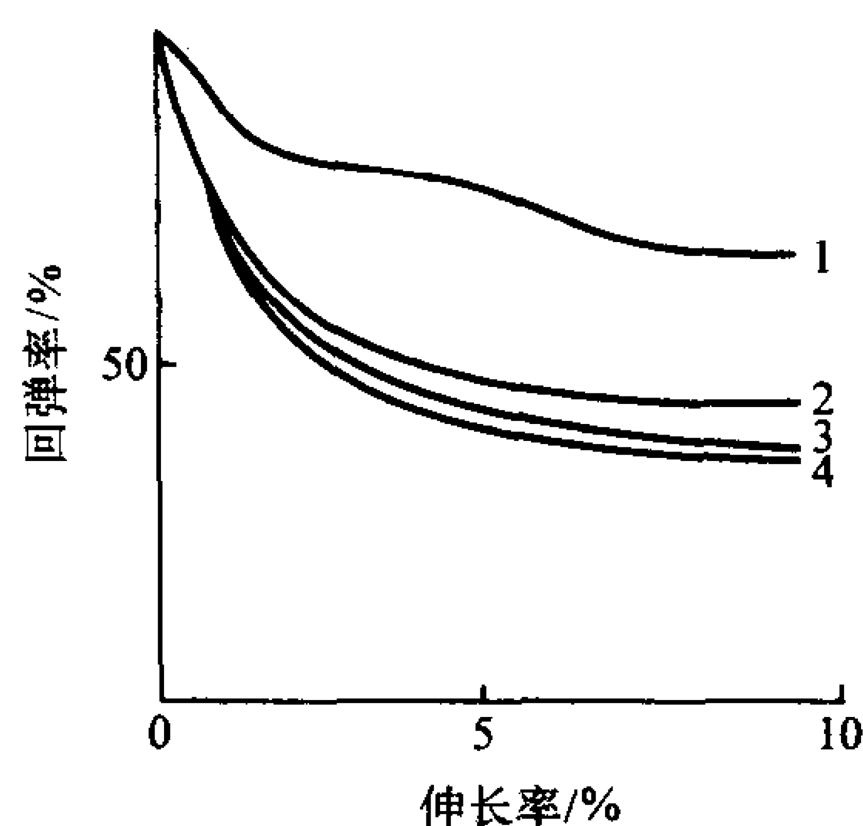


图 3.8-14 聚乙烯醇纤维缩甲醛度对其伸长率和回弹率的影响
缩甲醛度：1—0；2—17%（摩尔分数）；
3—22%（摩尔分数）；4—40%（摩尔分数）

(2) FWB纤维

在聚乙烯醇水溶液中加入硼酸纺丝，获得的FWB纤维的一般强度和模量都比较高，耐热水性能也较好。FWB纤维的纺丝原液组成、凝固浴组成及纤维力学性能见表3.8-7。

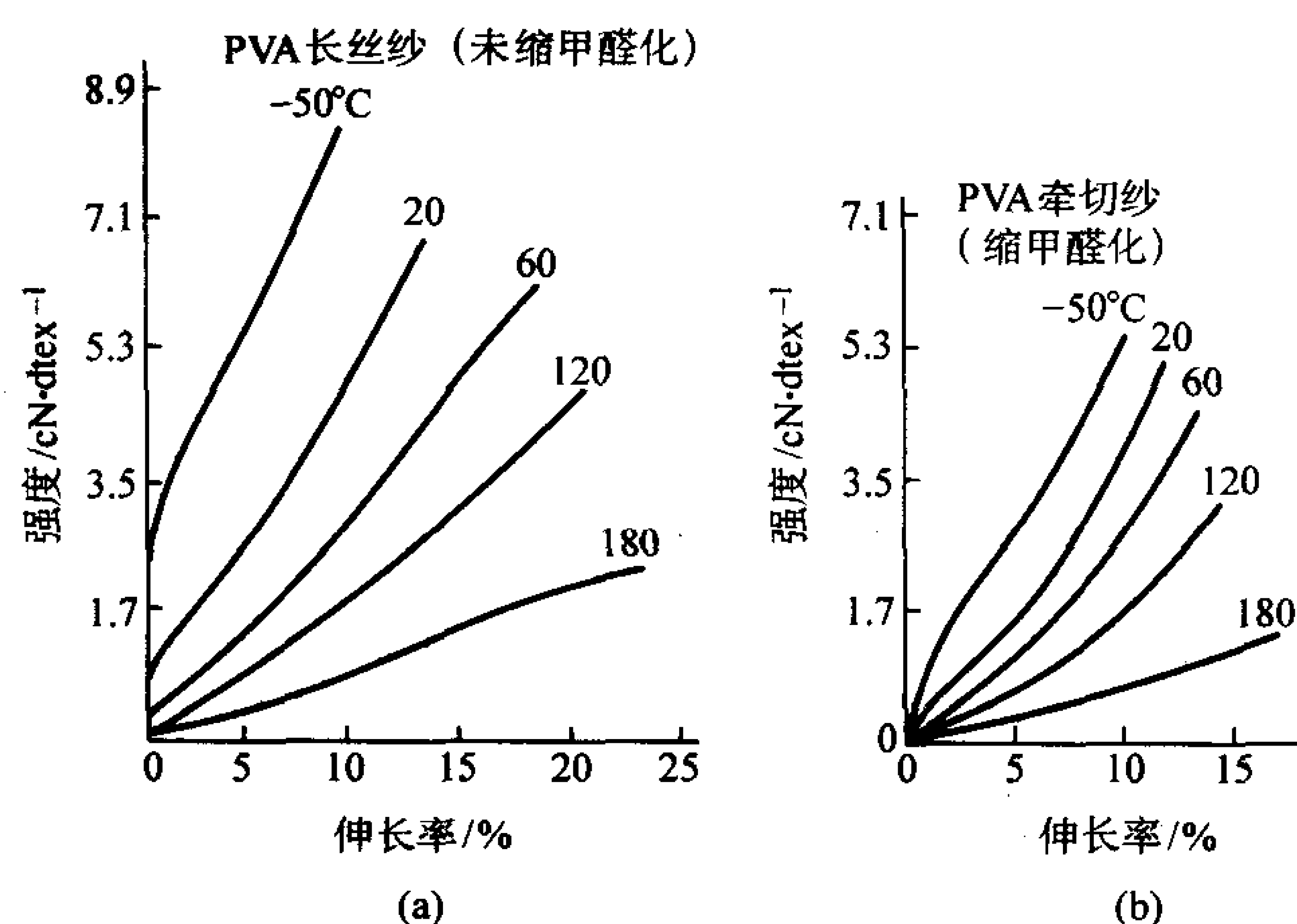


图 3.8-15 聚乙烯醇纤维和维纶（干态）不同温度下的应力-应变曲线

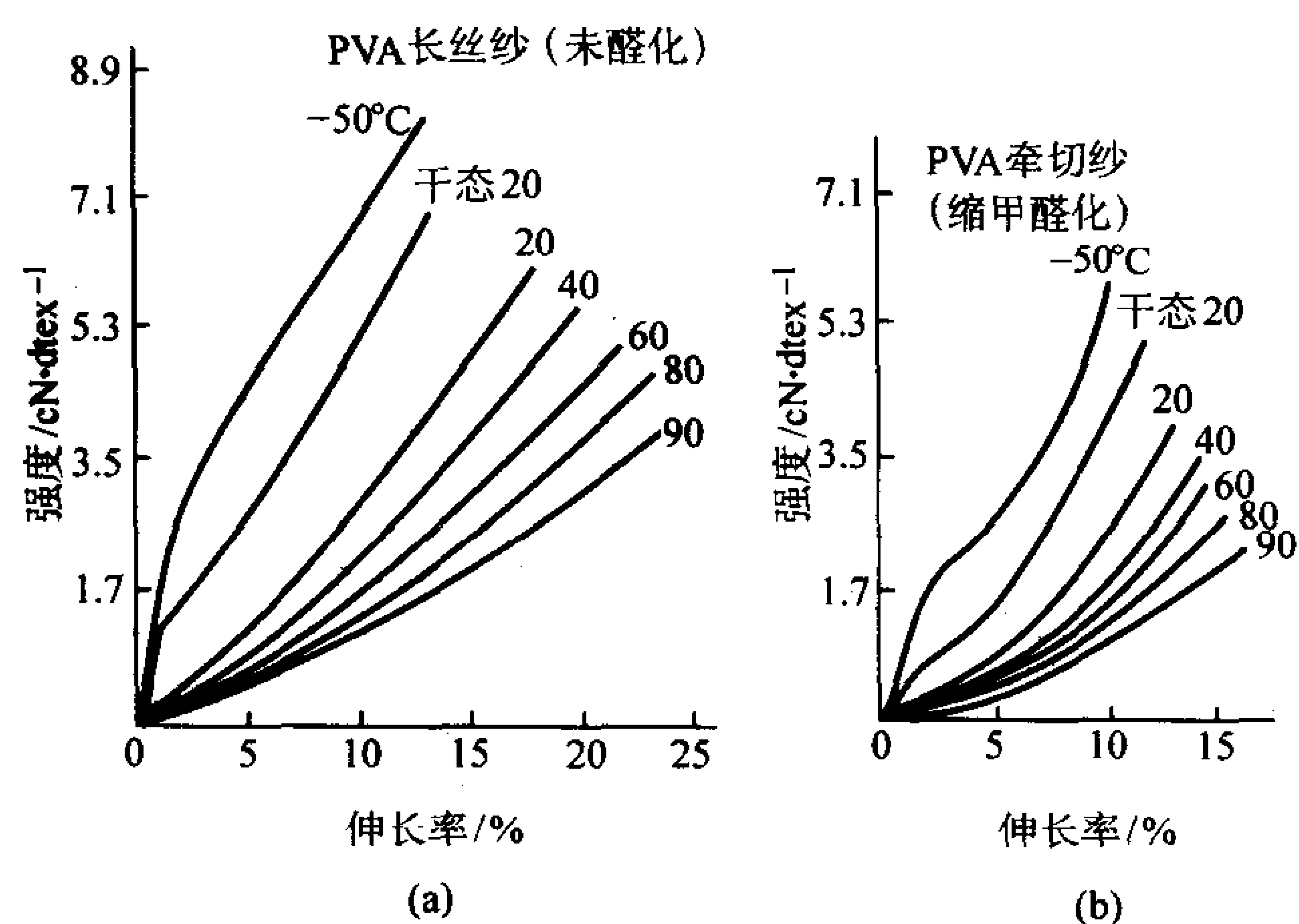


图 3.8-16 聚乙烯醇纤维和维纶（湿态）不同温度下的应力-应变曲线

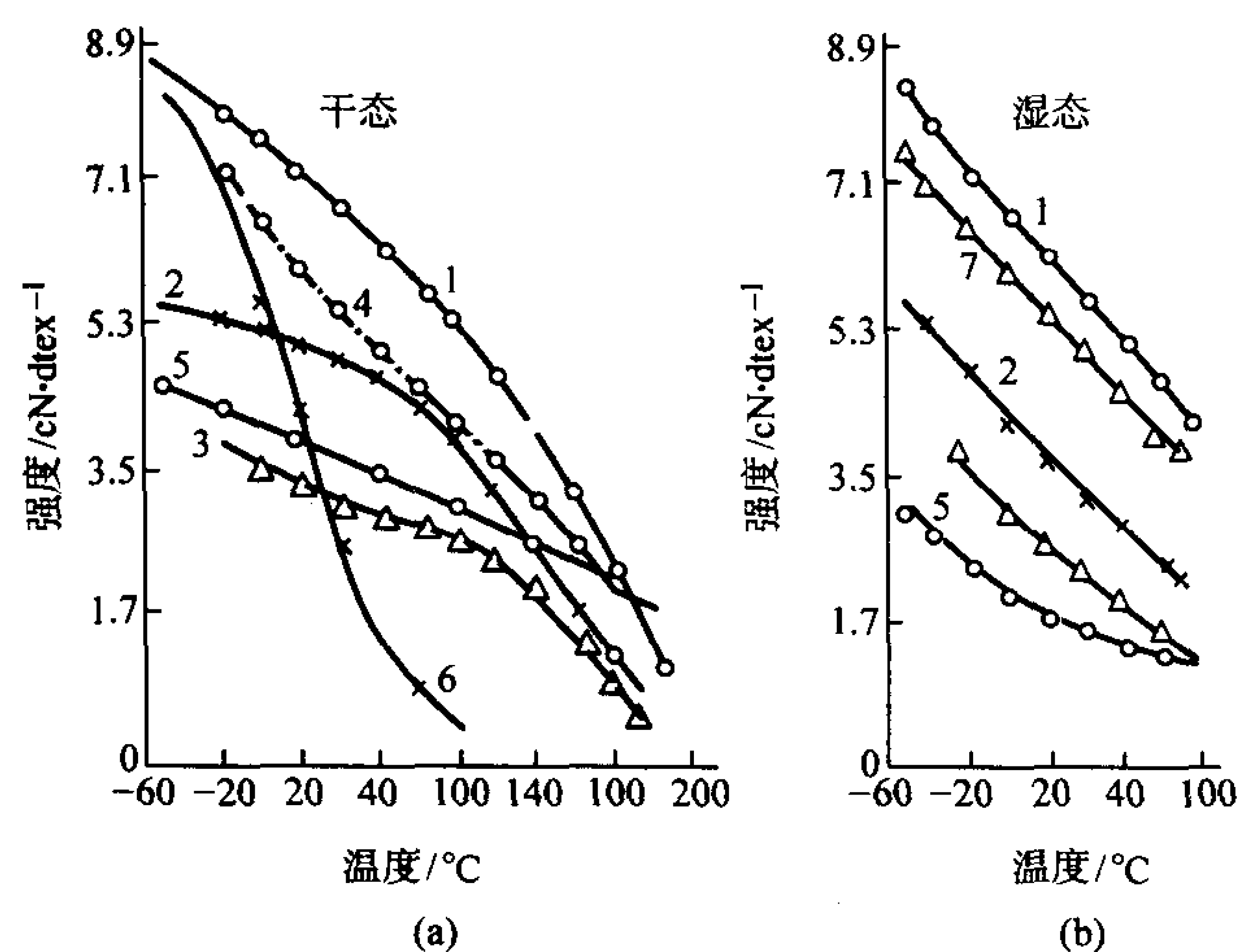


图 3.8-17 温度对各种纤维强伸度的影响
纤维样品：1—PVA长丝（未缩甲醛化）；2—PVA牵切纱（缩甲醛化）；3—维纶短纤；4—锦纶长丝；5—高强黏胶纤维纱；6—聚乙烯长丝纱；7—聚酯长丝

(3) 湿法纺水溶纤维

湿法纺丝生产聚乙烯醇水溶纤维的成本低，操作简单，已被国内外广泛采用。但由于该法是以 Na_2SO_4 水溶液作为

表 3.8-7 添加硼酸的原液纺丝凝固浴组成对纤维性能的影响

纺丝原液组成	凝固浴组成	洗涤后硼酸残存量	离浴后干拉伸率/%	线密度/dtex	干断裂强度/cN·dtex^{-1}	干断裂伸长率/%	耐热水性能/℃
PVA	$(NH_4)_2SO_4$ 530g/L	—	900	1.83	9.01	7.7	100
添加0.8%硼酸	$(NH_4)_2SO_4$ 530g/L	0.01	1 500	1.38	11.04	7.8	110
添加0.8%硼酸	NH_4OH 8g/L	0.02	1 500	1.18	13.33	6.7	120
添加0.8%硼酸	NH_4OH 8g/L 和 H_3BO_3 15g/L	0.03	1 500	1.13	13.51	6.5	120

凝固浴纺丝，纤维在水洗除去硫酸钠过程中容易发生粘连，特别是生产低温水溶纤维时粘连更严重，且成品纤维有回潮的手感。普通湿法纺丝对于生产带盐和较高水溶温度的纤维是完全可行的。普通湿纺聚乙烯醇水溶纤维的力学性能见表3.8-8。

表 3.8-8 普通湿法纺聚乙烯醇水溶纤维的力学性能

国别及生产厂	规格	溶解温度/℃	干断裂强度/cN·dtex^{-1}	干断裂伸长率/%
日本	可溶 VP	70～80	2.65～3.97	16～25
	难溶 VP	≥99.04	5.46	13
中国北京维尼纶厂	1	88～92	≥3.53	15～25
	2	80～85	≥3.53	15～25
	3	70～75	≥2.38	17～25
中国四川维尼纶厂	80	80±2	3.53～5.74	16～25
	90	90±2	3.53～5.74	16～25

(4) 聚乙烯醇干法纺纤维

采用干法纺制聚乙烯醇纤维时在喷丝头拉伸后同样需要进行热拉伸。纤维随着喷丝头拉伸和热拉伸的总拉伸倍数加大，强度增加，伸长率下降，其纤维性能见表3.8-9。

干法纺丝通过高倍拉伸获得较高强度的纤维，也可以选用不同聚合度、不同醇解度的聚乙烯醇生产不同水溶温度的纤维。日本可乐丽公司采用干法纺丝生产的 Solvron 系列水溶纤维见表3.8-10。

(5) 半熔融纺纤维

聚乙烯醇中加入少量的水或乙二醇或丙三醇作增塑剂，在较高的温度下使聚乙烯醇形成半熔融状态，在高压下从喷丝孔中喷出的丝条在空气中冷却成形、热拉伸和热处理，纤维的结晶度和取向度都很高，强度和模量也较高。聚乙烯醇半熔融纺丝纤维的性能见表3.8-11。

(6) 凝胶纺丝纤维

聚乙烯醇除以水作溶剂外，乙二醇、丙三醇、二甲基亚砜等均可作为溶剂，这些有机溶剂配制成的纺丝溶液在较低的温度下能形成凝胶。为了提高冷却速度，采用冷冻的有机溶液（如甲醇、乙醇等）作纺丝凝固浴。纺丝可以采用湿法，也可以采用干湿法。干湿法凝胶纺丝和拉伸倍数对纤维强-伸度的影响见表3.8-12。

表 3.8-9 干法纺丝不同热拉伸条件下的纤维性能

试样序号	最大热拉伸倍数	热拉伸倍数	线密度/dtex	干断裂强度/cN·dtex^{-1}	干断裂伸长率/%	湿断裂强度/cN·dtex^{-1}	湿断裂伸长率/%	沸水收缩率/%
1	13.4	10.0	1 237.0	6.91	9.2	6.14	10.2	4.7
		9.5	1 239.0	6.55	8.7	5.12	10.8	8.8
2	13.3	10.0	128.1	6.56	8.2	5.10	11.9	5.0
		9.5	135.0	6.20	9.2	4.91	12.7	5.3
3	11.8	9.0	1 450.0	5.81	9.0	4.38	12.3	4.5
4	10.8	8.5	1 575.6	5.26	9.5	3.63	11.7	8.8
5	9.4	8.0	1 588.9	5.15	10.2	3.23	11.9	1.68
		7.5	1 661.1	4.66	9.6	2.88	12.7	21.0
6	8.6	7.0	1 841.1	5.71	8.8	4.23	10.8	9.0
		6.5	1 982.2	4.02	10.1	4.07	11.6	7.5
		6.0	1 935.6	3.68	9.2	2.36	10.9	23.5
7	8.2	6.0	2 137.8	6.51	10.3	4.97	12.5	5.3
		5.5	2 341.1	6.02	9.3	4.91	12.6	5.8
8	13.4	10.0	1 288.9	6.47	9.8	5.02	12.2	6.6
		9.5	1 321.1	6.41	10.2	4.91	12.5	6.5

表 3.8-10 干法纺丝水溶纤维型号及其水溶温度

纤维型号	SH	SM	SL	SX	SS	MH	ML
水溶温度/℃	93～95	88～90	55～65	45～50	10～15	87～89	52～54

表 3.8-11 聚乙烯醇半熔融体纺丝纤维的性能

性能	指标
断裂强度/cN·dtex^{-1}	
干态（相对湿度65%，20℃）	6.36
湿态（20℃）	6.18

续表 3.8-11

性　　能	指　　标
断裂伸长率/%	
干态（相对湿度 65%，20℃）	10
湿态（20℃）	14
弹性模量/cN·dtex^{-1}	141.3
双折射（Δn）	0.04
密度/g·cm^{-3}	1.32
弹性回复	
伸长 3%时的回复/%	87
伸长 5%时的回复/%	75
伸长 10%时的回复/%	63

表 3.8-12　干湿法纺丝水溶纤维拉伸倍数对纤维强度的影响

项目	指标				
总拉伸倍数	1.75	6	6.6	6.7	8.25
湿热拉伸	1.40	2.50	3.00	3.00	3.00
干热拉伸	1.25	2.40	2.20	2.23	2.75
纤维断裂强度/cN·dtex^{-1}	2.5	3.56	4.12	4.2	4.32
纤维断裂伸长率/%	103.8	37.83	22.4	21.6	18.7
水溶温度/℃	10	22	37	34	33

表 3.8-13 列出了聚乙烯醇在干湿法纺丝过程中纤维力学性能的变化。由表可知，纤维随着喷丝头拉伸、湿热拉伸、干燥和热拉伸的进行，纤维强度逐渐增大，伸长率则逐渐下降，水溶温度随拉伸倍数的增加而升高。

表 3.8-13　PVA－1792 纤维的性能指标

项目	线密度/dtex	断裂强度/cN·dtex^{-1}	断裂伸长率/%	水溶温度/℃
喷丝头拉伸纤维	22	0.71	470.16	5
湿热拉伸纤维	12.25	1.65	268.2	5
干燥出口丝	7.55	3.16	120.56	5～6
150℃拉伸 2 倍	4.85	4.75	27.70	40
180℃拉伸 2 倍	4.30	6.26	33.92	51

由干湿法纺丝拉伸定形后的聚乙烯醇水溶纤维的性能见表 3.8-14。

表 3.8-14　不同规格聚乙烯醇水溶纤维的强-伸度

纤维规格	线密度/dtex	断裂强度/cN·dtex^{-1}	断裂伸长率/%	溶断温度/℃
3S-20	5.00	4.7	25	11
3S-50	4.14	7.5	16	50
3S-60	4.37	6.8	22	64
3S-70	4.12	7.1	22	68

日本可乐丽公司采用湿法凝胶纺丝生产的聚乙烯醇水溶纤维称为 K－Ⅱ纤维，该纤维具有优异的力学性能和不同的水溶温度。K－Ⅱ纤维有三类，一是水溶性纤维；二是黏合性和水溶性兼有的纤维；还有就是高强力纤维。这些纤维分别用于非织造布、造纸、纺织、增强材料等，其纤维的力学性能见表 3.8-15。

表 3.8-15　K－Ⅱ纤维的力学性能

类型	规格	断裂强度/cN·dtex^{-1}	断裂伸长率/%	水溶温度/℃	热压黏着温度/℃
水溶性	SS－20	3.53	28	≤5	130≤
	SS－40	3.53	23	40	
	SS－60	4.42	20	60	
	SS－80	7.06	10	80	
水溶兼有热压粘着性	TPA－W50	3.53	20	≤5	≥170
	TPA－W70	3.53	25	≤5	≥180
	TPA－W90	7.06	12	70	≥210
	TPA－E	9.71	7	不溶（≥100）	≥220
高强力和原纤化纤维	DQ1	10	8	—	—
	DQ5	11	8	—	—
	DQ5	14	6	—	—
	SA	7～11	7～12	—	—

（7）阻燃纤维

1）维氯纶　目前日本生产维氯纶，生产能力在 20 kt/a 左右。维氯纶的力学性能指标见表 3.8-16。

表 3.8-16　维氯纶的力学性能指标（日本兴人公司纤维）

项目	单位	指标
线密度	dtex	3.33
干断裂强度	cN/dtex	2.38～3.09
干断裂伸长率	%	20～25
湿断裂强度	cN/dtex	1.68～2.21
湿断裂伸长率	%	20～25
3%伸长时的弹性度	%	87
干结节强度	cN/dtex	1.15
湿结节强度	cN/dtex	1.20
干结节伸长	%	6.10
湿结节伸长	%	6.60

2）CY－841 阻燃维纶　由四川维尼纶厂、四川大学、重庆纺织研究所等单位合作，在 PVA 原液中添加阻燃剂，采用聚乙烯醇常规湿法纺丝、热处理和缩甲醛化方法获得的阻燃纤维，取名为 CY－841 阻燃维纶。其纤维的力学性能见表 3.8-17。

表 3.8-17　阻燃维纶的力学性能

指标	含 15%阻燃剂的纤维		含 20%阻燃剂的纤维	
	半成品	成品	半成品	成品
线密度/dtex	2.0±0.1	2.0±0.1	2.0±0.1	2.0±0.1
断裂强度/cN·dtex^{-1}	≥5.0	≥5.0	≥4.5	≥4.5
断裂伸长率/%	17～22	17～22	17～22	17～22
扣强/cN·dtex^{-1}	3.0	2.8	2.8	2.5
扣伸/%	10～15	8～12	10～13	8～13
阻燃性（LOI）/%	≥28	≥28	≥30	≥30
5%伸长时的回弹率/%	85.30	80	82	76

（8）与天然高分子共混纤维

1）与黏胶共混纤维　黏胶是纤维素磺化后溶于NaOH-水中的溶液，聚乙烯醇溶液与黏胶共混，采用湿法纺丝获得共混纤维。纤维中纤维素含量小于20%时，纤维强-伸度接近聚乙烯醇纤维。当纤维素大于20%时，强度明显下降，耐热水性能提高，且染色更容易。聚乙烯醇与纤维素共混纺丝获得的纤维的力学性能见表3.8-18。

表3.8-18　聚乙烯醇与黏胶共混纺丝纤维的力学性能

纤维中纤维素含量/%	干断裂强度/cN·dtex^{-1}	干断裂伸长率/%	热空气中		热水中的收缩率/%			
			开始收缩时的温度/℃	收缩1/3时的温度/℃	65℃	75℃	85℃	95℃
0	3.20	22.4	115	130	24.3	56.3	68.9	77.7
4.7	2.88	23.8	120	125	—	—	—	—
12.1	3.16	25.8	125	145	—	—	—	—
15.2	3.34	24.3	115	160	—	—	-57.6	—
19.1	3.38	24.8	124	150	17.3	42.2	60.0	63.5
21.7	3.06	26.8	115	170	27.3	34.6	—	68.2
25.2	1.26	35.5	150	>180	—	—	7.21	—
30.4	0.90	18.2	150	>180	0	5.15	—	12.4

2）与酪朊共混纤维　聚乙烯醇和酪朊溶于NaOH浓度为0.17%~0.35%的水溶液中，当酪朊含量少于33%时，纺丝溶液在常温下稳定，将该溶液在Na_2SO_4的酸性凝固浴中纺丝。由该法纺丝得到的纤维经拉伸、220℃下热处理数分钟，纤维的耐热性和耐热水性随酪朊含量的增加而提高，强度略有下降。聚乙烯醇/酪朊纤维的性能见表3.8-19。

表3.8-19　聚乙烯醇与酪朊共混纤维的性能

纤维中酪朊的含量/%	收缩20%时的干热软化点/℃	水中软化点/℃	线密度/dtex	断裂强度/cN·dtex^{-1}	断裂伸长率/%
0	200	94	1.57	4.98	23
9.1	184	100	1.56	4.52	24
16.7	209	98~100	1.77	4.34	27
23.1	217	>100	1.17	4.49	27

（9）与合成高聚物共混纤维

聚乙烯醇与乙烯醇-羧基丙酰乙烯胺共聚物混合纺丝，纺丝溶液中聚合物浓度15%。以Na_2SO_4 400g/L的水溶液作为凝固浴湿法纺丝，纺出的纤维在80℃拉伸1.5倍，225℃下热处理100 s，再缩甲醛化，所得纤维的性能见表3.8-20。

表3.8-20　聚乙烯醇与乙烯醇-羧基丙酰乙烯胺共聚物共混纤维的性能

共聚物加入量		沸水中煮1 h的收缩率/%	线密度/dtex	断裂强度/cN·dtex^{-1}	断裂伸长率/%	染色性
/%	(摩尔分数)/%					
33.3	0.7	3.3	1.63	3.79	30.8	良好
15	0.3	3.0	1.93	3.59	21.0	一般

为了获得改性聚乙烯醇纤维，将某些不溶于水的聚合物乳液与聚乙烯醇水溶液共混作为纺丝溶液，经湿法纺丝获得共混纤维。该纤维在180℃下热拉伸，200℃下热处理100 s，再按普通方法缩甲醛化，由此法纺制的纤维的性能见表3.8-21。

表3.8-21　与热塑性聚合物乳液共混纤维的性能

乳液种类	乳液量/%	热拉伸率/%	线密度/dtex	缩甲醛化时的收缩率/%	沸水中煮1 h的收缩率/%	断裂强度/cN·dtex^{-1}	断裂伸长率/%
纯聚乙烯醇	0	100	1.47	6.5	3.6	4.71	24
聚苯乙烯（加非）	5	100	2.37	6.0	5.9	4.79	23
聚苯乙烯（加非）	10	100	1.73	8.0	5.1	4.53	20
聚苯乙烯（加非）	25	100	3.17	6.0	4.0	3.26	22
聚苯乙烯（加阳）	25	100	2.47	7.0	4.6	2.34	24
聚苯乙烯（加阴）	25	100	2.90	26.0	11.2	3.10	46
聚丙烯腈	5	70	5.93	5.0	45.1	2.10	28
聚丙烯腈	10	70	3.90	1.0	20.7	3.93	27
聚丙烯腈	25	70	4.67	1.0	2.4	2.50	29
聚醋酸乙烯	10	100	2.83	8.0	2.1	4.32	25
聚醋酸乙烯	25	100	2.87	10.0	1.5	2.83	36
聚氯乙烯	16.7	90	2.34	5.0	5.8	4.42	36
聚乙烯	16.7	60	2.78	4.0	4.4	2.59	25

2.2.2　化学性能

聚乙烯醇纤维含有大量羟基，具有某些低分子量多元醇物质的化学反应性能，如与酸发生酯化反应，与醛发生缩醛化，与部分金属化合物结合等，这为聚乙烯醇纤维改性提供了条件。

1）缩醛化反应　聚乙烯醇纤维在酸性催化剂存在下能与一元醛和二元醛反应生成缩醛化的纤维。如聚乙烯醇纤维与一元醛反应时，缩醛化反应主要在分子内进行，分子间反应极少。聚乙烯醇纤维与二元醛缩醛化时，则主要在分子间进行，形成交联的体型结构。

2）酯化反应　聚乙烯醇纤维与有机酸或无机酸反应生成聚乙烯醇酯纤维，但反应活性比简单的低级醇要差一些。因此一些简单的低级醇与酸反应制备酯的方法并非完全适用于制备聚乙烯醇酯纤维。制备聚乙烯醇酸酯纤维可以采用以下方法。

① 在无催化剂的作用下聚乙烯醇纤维与酸直接酯化反应。

② 在有催化剂的作用下聚乙烯醇纤维与酸直接酯化反应。

③ 在有催化剂的作用下聚乙烯醇纤维用酸酐直接酯化反应。

④ 在具有吸收 HCl 的试剂存在下聚乙烯醇纤维与酰氯反应形成酯化纤维。

如在催化剂的作用下，聚乙烯醇纤维与甲酸或乙酸反应分别生成聚乙烯醇甲酸酯纤维、聚乙烯醇乙酸酯纤维等。

3）醚化反应　聚乙烯醇纤维醚化方法与低级醇醚化方法基本相同。如在碱性条件下聚乙烯醇纤维与硫酸烃酯、卤烃等的反应。聚乙烯醇纤维的醚化度主要取决于醚化剂的摩尔比、消耗于主反应与副反应的量和聚乙烯醇大分子的每个羟基受到醚化作用的程度等三个因素。聚乙烯醇醚化物的性质由醚基的特性、醚化度的大小及分布等决定。

4）与金属化合物的作用　聚乙烯醇水溶液中加入 NaOH 时，溶液黏度急剧上升，甚至形成凝胶，采用一般能洗去吸附碱的方法处理尚不能除去，说明聚乙烯醇大分子羟基与 NaOH 结合得相当牢固，类似于金属钠与醇类作用发生的反应。除此之外，聚乙烯醇能与铜、钛、锆、铬作用生成络合物。通常的做法是将聚乙烯醇纤维浸渍在上述金属化合物酸性水溶液中一段时间后，取出榨干再放入 NaOH 水溶液中中和，即生成聚乙烯醇金属螯合纤维。北京维尼纶厂利用聚乙烯醇纤维与硫酸钛作用代替缩甲醛化，使纤维的水中软化点由 90℃提高到 114℃。

聚乙烯醇水溶液（pH = 3 ~ 4）中加入硫酸铜，在 Na_2SO_4/NaOH/水溶液中纺丝形成的初生纤维为凝胶态纤维，经湿拉伸、洗涤、干热拉伸后可形成中空纤维。

5）与硼化物反应　聚乙烯醇水溶液中加入少量硼酸，溶液黏度就会显著上升，甚至生成凝胶，这是因为聚乙烯醇与硼酸在分子内或分子间已发生反应，形成分子化合物。人们成功地利用聚乙烯醇与硼化物的反应生产出了 FWB 纤维，获得高强高模纤维（10 ~ 14cN/dtex），广泛用于增强水泥及混凝土。

6）与碘化物反应　聚乙烯醇水溶液中加入碘或碘化钾溶液后，呈现深蓝色弹性凝胶。该凝胶可以在丙酮中析出，用 X 射线衍射法测定，其衍射图与纯聚乙烯醇完全不同，这可能是碘与聚乙烯醇形成的分子化合物。聚乙烯醇纤维在水溶液中与碘反应获得的纤维具有灭菌效果。

2.2.3　其他性能

1）耐有机溶剂的溶解性　聚乙烯醇除可以在水中溶解以外，一些有机溶剂，如二甲基亚砜、二甲基乙酰胺、乙二醇、丙三醇等均可作为聚乙烯醇的溶剂。利用聚乙烯醇溶解于有机溶剂中的溶液性能，可以进行凝胶纺丝，得到高性能聚乙烯醇纤维。

2）耐油、耐有机药品性能　聚乙烯醇纤维耐动植物油类、石油烃类、脂肪族烃类、芳香族烃类、醚类、酯类、酮类等多种有机药品的性能极好。在这些油类和有机药品中不溶胀，不减轻重量，不收缩。聚乙烯醇纤维及维纶耐化学药品的性能见表 3.8-22。

表 3.8-22　聚乙烯醇长丝和维纶短纤纱耐化学药品的性能

试剂	浓度/%	温度/℃	时间/h	强度/cN·dtex⁻¹	
				聚乙烯醇长丝	维纶短纤纱
空白	—	—	—	6.32	3.41
H_2SO_4	1	20	1 000	6.31	3.45
	10	20	1 000	6.11	3.56
	70	20	0.1	溶解	发脆
盐酸	1	20	1 000	6.27	3.66
	10	20	1 000	6.38	2.83
	37	20	0.1	溶解	发脆
	1	70	100	6.23	3.47
	10	70	10	5.87	2.75
HNO_3	1	20	10	6.27	3.62
	10	20	10	5.92	3.53
	70	20	0.1	溶解	溶解
氢氟酸	10	20	10	6.27	3.40
磷酸	10	20	10	6.27	3.50
甲酸	40	20	10	6.20	2.74
醋酸	5	100	10	5.90	2.87
	10	20	10	6.36	3.24
NaOH	1	20	10	6.26	3.66
	10	20	10	6.29	3.40
	40	20	10	6.26	3.62
	10	100	10	6.41	3.59
过氧化氢					
pH = 7	0.4	20	10	6.12	3.53
	0.4	70	10	2.98	3.47
pH = 11	0.2	70	10	6.36	3.40
pH = 10	3	70	10	6.30	3.21
次氯酸钠					
pH = 10	0.01	20	10	6.27	3.59
pH = 11	0.04	20	10	4.72	3.25
过硼酸钠	1	20	1	6.27	3.34
氯化钠					
pH = 4	0.07	100	10	5.98	2.93
pH = 4	0.7	20	10	6.15	3.53
过醋酸					
pH = 5	2	100	10	3.62	2.74
pH = 4	2	20	10	6.01	3.47
次硫酸钠	1	70	10	6.28	3.28
杜邦还原剂“Sulfoxite” S pH = 4	1	100	10	6.19	3.34

续表 3.8-22

试剂	浓度/%	温度/℃	时间/h	强度/cN·dtex⁻¹	
				聚乙烯醇长丝	维纶短纤纱
亚硫酸氢钠 pH=4	1 5	100 100	10 10	6.40 6.24	3.43 3.43
肥皂	1	100	10	6.14	3.28
碳酸钠	1	100	10	5.90	3.31
氯化钠	3	100	10	6.01	3.41
硫酸铜	3	100	10	6.02	3.45
氯化锌	3	100	10	5.89	3.51
丙酮	100	20	1 000	6.29	3.03
戊醇	100	20	1 000	6.20	3.39
苯	100	20	1 000	6.38	3.35
二硫化碳	100	20	1 000	6.33	3.66
四氯化碳	100	20	1 000	6.18	3.41
氯仿	100	20	1 000	6.38	3.51
乙醚	100	20	1 000	6.30	3.24
乙醇	100	20	1 000	6.23	3.47
醋酸乙烯	100	20	100	6.31	3.24
甲醇	100	20	100	6.31	3.24
四氯乙烷	100	20	1 000	6.23	3.43
期陶大溶剂	100	70	10	6.39	3.37
过氧乙烯	100	100	10	6.28	3.47
甲醛	10	20	1 000	5.83	3.41
棉籽油	100	20	1 000	6.11	3.69
猪油	100	20	1 000	6.20	3.47
氨水	28	20	1 000	6.15	3.19
苯酚	5 100 100	20 100 100	10 0.1 100	5.83 6.24 6.24	2.08 发脆 发脆
矿物油	100	100	10	6.09	3.59

3）吸湿与膨胀　聚乙烯醇纤维含有大量羟基，与水的亲和力强，吸水性好，但随着纤维热处理结晶度和缩甲醛化度的增加，吸水性逐渐降低。聚乙烯醇纤维及其缩甲醛化的维纶吸湿和脱湿等温曲线如图 3.8-18 所示。

聚乙烯醇纤维吸湿后还会发生体积膨胀，但经热拉伸、热处理和缩甲醛化后体积膨胀减小，纤维的吸湿膨胀见表 3.8-23。

4）耐磨性　耐磨性表示纤维的内在质量和用途方向，聚乙烯醇纤维的湿耐磨性如图 3.8-19 所示。

5）热降解　随着温度的升高，聚乙烯醇聚合度降低，在大多数情况下同时发生氧化和脱水。温度愈高，时间愈长，热降解进行得愈剧烈。如聚乙烯醇纤维热处理时，当温度在 230℃以上，热降解进行得非常剧烈，聚合度下降，纤维强度势必下降。聚乙烯醇纤维热降解和降解速度如图 3.8-20 和图 3.8-21 所示。

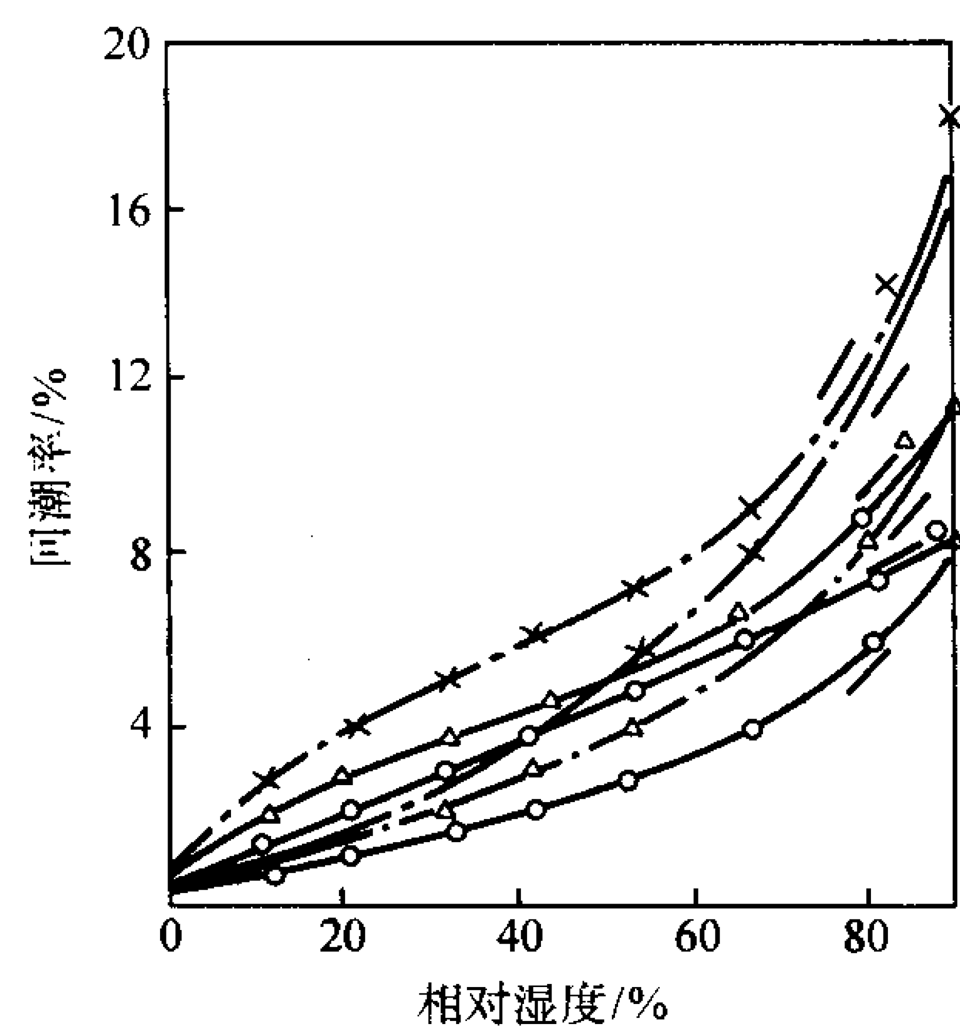


图 3.8-18　聚乙烯醇纤维及其缩甲醛化纤维吸湿和脱湿等温曲线

表 3.8-23　聚乙烯醇纤维和维纶的吸湿膨胀

纤　维	横截面改变/%		在 100℃下的长度变化/%
	20℃	100℃	
干纺聚乙烯醇纤维	6.3	12.3	1.15
湿纺聚乙烯醇纤维	3.1	8.9	0.85
聚乙烯醇缩甲醛纤维	1.7	7.4	0.47

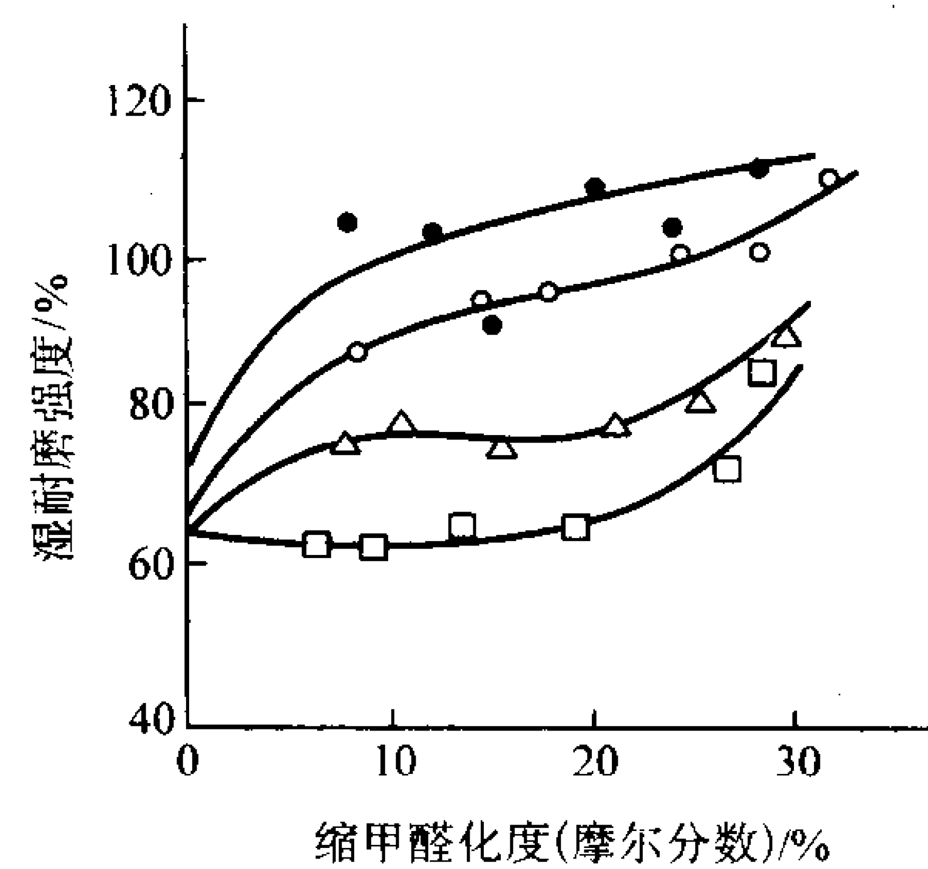


图 3.8-19　聚乙烯醇纤维湿耐磨性

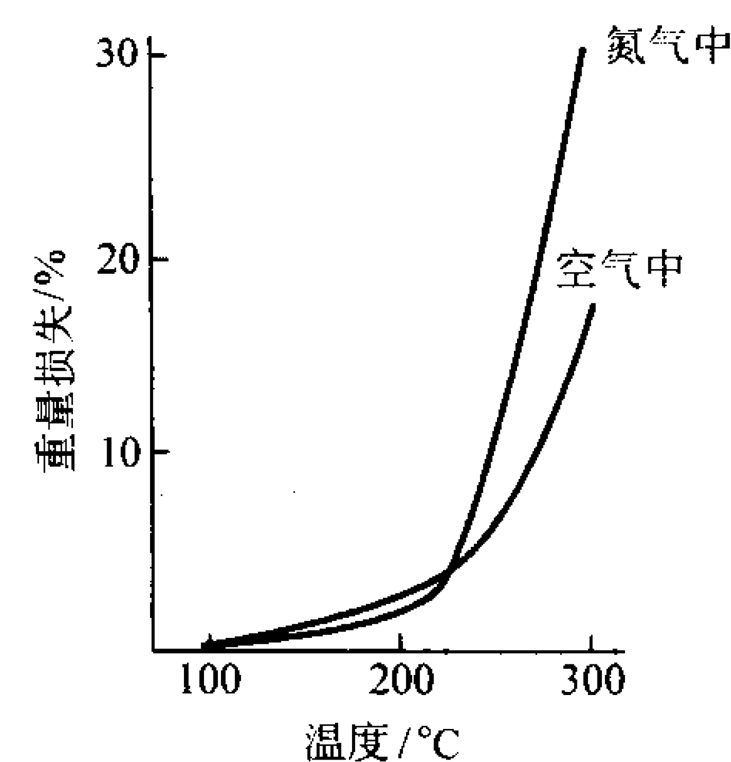


图 3.8-20　聚乙烯醇纤维热降解温度与重量损失的关系

聚乙烯醇热降解的产物，第一阶段在 240℃下加热 4 h，总失重 47.9%。第二阶段在 450℃下加热 4 h，总失重 27.7%，留存物只剩下 24.4%。聚乙烯醇热降解产物见表 3.8-24。聚乙烯醇纤维热降解的研究为聚乙烯醇纤维及其产品的生产和应用提供了依据。

聚乙烯醇纤维及其改性纤维的极限氧指数（LOI）见表 3.8-25。由表可知，聚乙烯醇纤维缩甲醛化前后的极限氧指数基本不变，各种阻燃后的聚乙烯醇纤维的极限氧指数均较高。

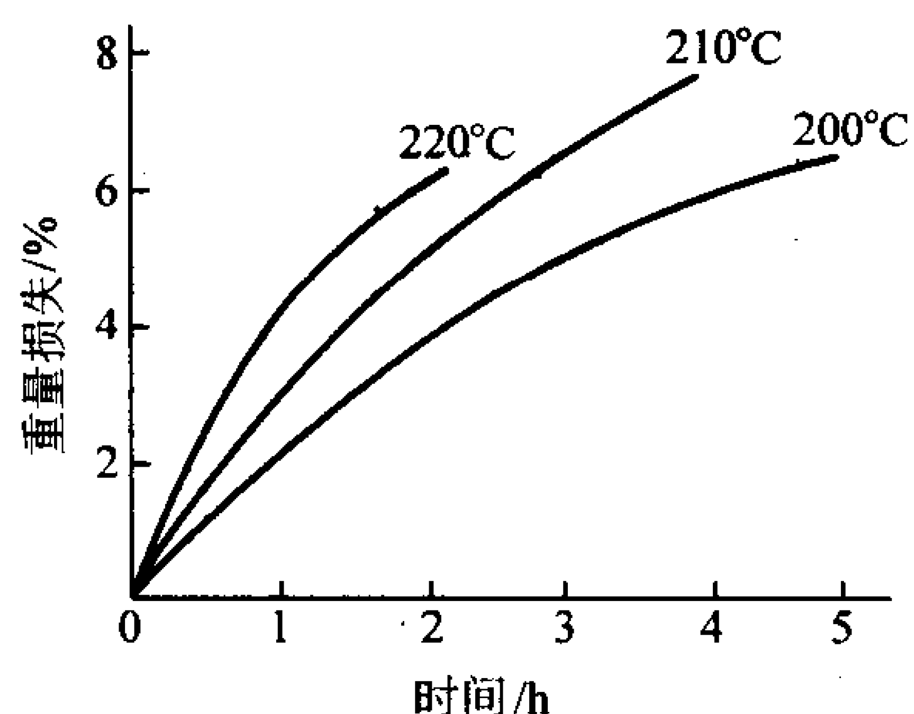


图 3.8-21 聚乙烯醇纤维热失重速度曲线

表 3.8-24 聚乙烯醇降解产物

第一阶段（240℃，4 h）	第二阶段（450℃，4 h）
挥发部分 47.9%：水层{水 33.4%，有机化合物 1.56%}；油层{有机化合物 1.19%，未分析物 4.99%}；气体 0.92%；损失 5.81%	挥发 27.7%：水层 0.60%；油层 22.30%；气体 2.46%；损失 2.34%

表 3.8-25 聚乙烯醇纤维及其阻燃纤维的 LOI 值

纤维名称	聚乙烯醇纤维	聚乙烯醇缩甲醛纤维	维氯纶	CY－841 阻燃维纶
LOI/%	19.7	19.7	28 ~ 33.5	30 ~ 33

6）染色性　聚乙烯醇纤维含有大量羟基，即使是缩甲醛化度为 36%（摩尔分数）的维纶，仍有相当多的羟基可供染色使用。但实际上维纶的染色性并不理想，染色时间长、色泽浅、不鲜艳，普遍认为这可能与聚乙烯醇生产过程中形成的皮芯层结构有关。

聚乙烯醇纤维由于纺丝方法不同，纤维的给色量有很大差异。干纺纤维较湿纺纤维给色量大，吸色后颜色较深，纤维染着量和给色量的关系如图 3.8-22 所示。聚乙烯醇纤维的染着量随时间增加而增加，在相同时间内干纺纤维高于湿纺纤维。由于湿纺维纶吸收染料速度较慢，染色要在 32 h 才达到平衡。聚乙烯醇纤维缩甲醛化度对给色量的影响如图 3.8-23 所示。缩甲醛化度愈高，给色量愈低，其原因是纤维中与染料分子结合的羟基减少。由湿纺获得的维纶较干纺获得的维纶染料吸收少，给色量低，在相同条件下湿纺纤维色泽较干纺浅 1/4，色泽的鲜艳度较干纺低 30%，这与湿纺纤维具有皮芯层结构和芯层粒状结构有关，由于皮层结构限制了染料的进入速度，芯层粒状结构产生漫反射的结果，使纤维的色泽鲜艳度不好。

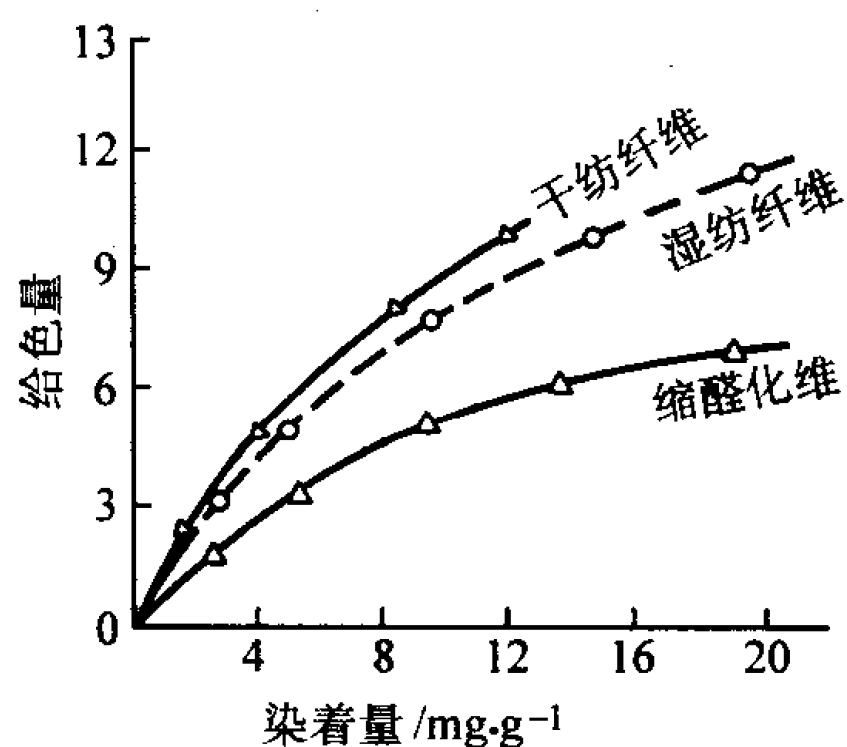


图 3.8-22 聚乙烯醇纤维染着量与给色量的关系

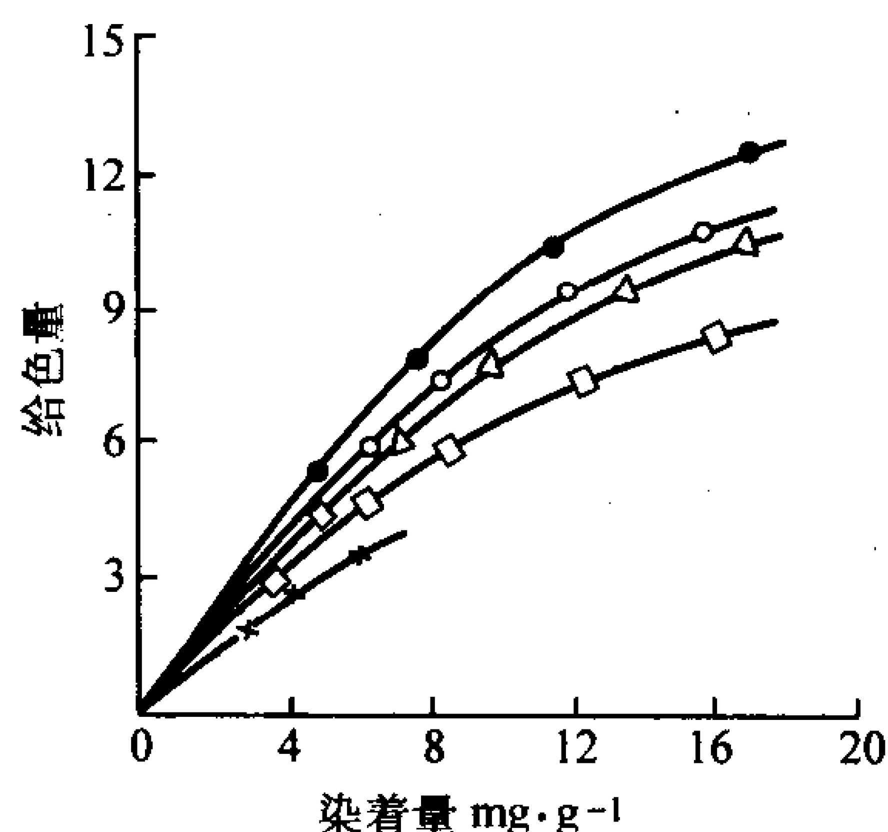


图 3.8-23 聚乙烯醇纤维缩甲醛化度对给色量的影响

-○--缩甲醛化度 13.2%（摩尔分数）；-•--未缩甲醛化；
-△--缩甲醛化度 21.1%（摩尔分数）；
-□--缩甲醛化度 28.0%（摩尔分数）；
-×--缩甲醛化度 34.9%（摩尔分数）

7）回弹性　聚乙烯醇纤维经拉伸热处理后具有较高的弹性回复率，但缩甲醛化后有所下降，特别是高伸长率下弹性回复率下降得更为显著（见表 3.8-26）。纤维采用 H_2SO_4 250g/L、Na_2SO_4 300 g/L 的水溶液处理后，其弹性度比热处理纤维高。

表 3.8-26 采用各种方法处理聚乙烯醇纤维后的弹性度变化

试样名称	伸长率/%					
	1	2	3	5	7	10
紧张热处理纤维	76	75	71	71	70	68
紧张缩甲醛化纤维	74	70	62	50	48	45
硫酸、硫酸钠浴中处理的纤维	88	86	86	83	80	78

为了提高回弹性，在无张力状态下用除甲醛以外的其他醛缩醛化处理，如用氯乙醛（维纶 C）、苯甲醛（维纶 B）、壬基苯缩醛（维纶 N）缩醛化，用乙酰烯丙基硫化物（维纶 S）处理，实验表明维纶 N 回弹性最好，维纶 S 次之，维纶 C 最差（见图 3.8-24）。

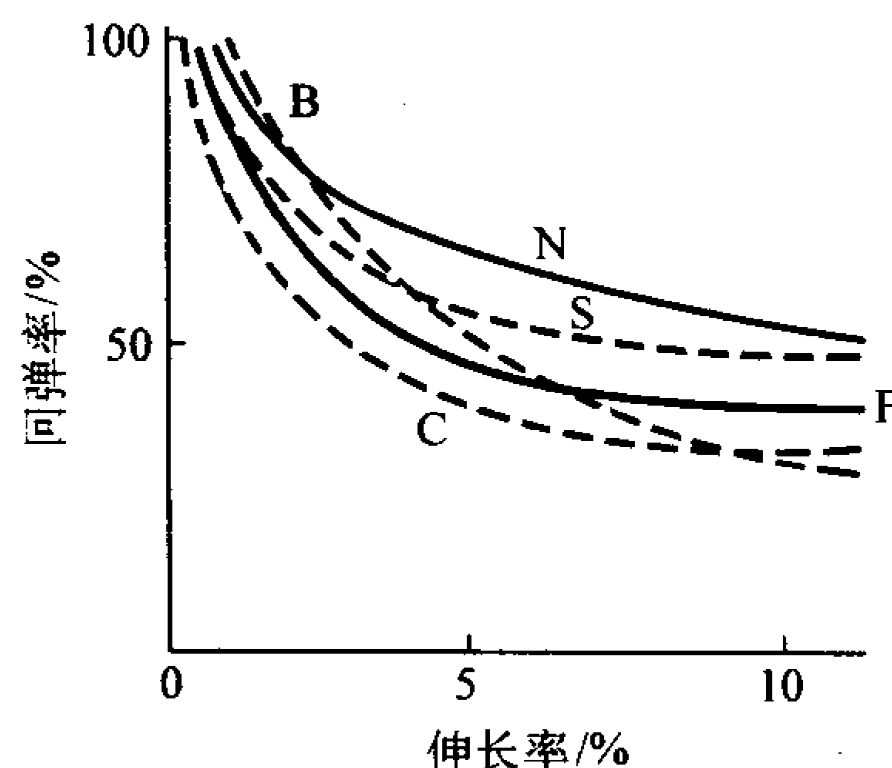


图 3.8-24 不同醛缩醛化聚乙烯醇纤维的回弹率

C—缩氯乙醛；B—缩苯甲醛；N—缩壬基苯缩醛；
S—乙酰烯丙基硫化物处理；F—缩甲醛

聚乙烯醇纤维的回弹性主要取决于大分子及超分子结构，未缩醛化聚乙烯醇纤维非晶区羟基多，容易形成氢键，分子间力强，回弹性较好。但另一方面当纤维伸长率较大时，氢键发生破坏，甚至在新的位置形成氢键，无法回到原位置，这是导致高伸长率下纤维回弹性较差的原因。因此缩醛化后纤维中非晶区羟基减少，分子间力减弱，回弹性降低是可以理解的。采用不同的醛进行缩醛化处理，由于各种醛

形成的侧基位阻不同，因此回弹性不同。用二醛交联能显著提高聚乙烯醇纤维的回弹性。

8）生物安全性 许多研究表明，纯聚乙烯醇是无毒的，与皮肤接触完全无害。但聚乙烯醇不宜随食物或药物进入消化系统，否则会淤积在肝脏和肾脏上。美国食品药物管理局（EDA）禁止用聚乙烯醇作为内服药剂，但允许聚乙烯醇作为食物包装黏合剂和包装纸的组分。

杜邦公司用牌号为 Elvanol 的聚乙烯醇进行的动物试验表明，聚乙烯醇是安全无毒的物质，经口毒性很低。但由于所有 Elvanol 聚乙烯醇都是工业品，因此不推荐它用于任何食物或制备内服药。日本的《医药成分规范》中介绍了聚乙烯醇在口腔、皮肤和眼药水中的应用。日本有关单位测定了聚乙烯醇水溶液的生物耗氧量（BOD）数据（见表 3.8-27），由表中数据可知，BOD 比淀粉还小。美国空气产品公司将 Aivol 聚乙烯醇生物降解 5 天后测得的 BOD 量低于最初 BOD 总量的 1%。经微生物试验表明，聚乙烯醇既无毒，也不会阻止微生物的生长繁殖，对废水处理和环境卫生没有影响。

表 3.8-27 0.1%聚乙烯醇水溶液的 BOD

（测定法：JIS KO102—1964 工厂排水试验法） 10^{-6}

试料		测定者	
		日本环境卫生中心	大阪卫生试验中心
聚乙烯醇	NH-18	4.48	50
	GH-17	5.48	130
	C-500	4.02	167
玉米糊粉		586.4	640

日本环保法规中将排水中的 COD 作为排放标准。通过微生物分解试验发现，聚乙烯醇几乎能完全被分解，使 COD 值降得很低（见表 3.8-28）。

表 3.8-28 0.1%聚乙烯醇水溶液的 COD

（按 JIS KO102－1964 进行测定） 10^{-6}

试料		$KMnO_4$	$K_2Cr_2O_7$ 法			
		酸性高温法 JIS	碱性高温法（下水试验法）	酸性低温法（JIS）	JIS 法	HS APHA 法
PVA	NH-18	755（903）	620	202	3.216（1.686）	3.615
	CH-17	686	540	229	3.212（1.690）	3.245
	C-50	735	613	607	3.28（—）	3.205
玉米糊		270（672）	148	17	1.378（1.040）	1.118

由此可见，使用聚乙烯醇水溶纤维后其废水不会对环境卫生产生影响。而且聚乙烯醇缩甲醛化制得的共聚物的生物活性副作用也非常微弱。用维纶织物包装粮食及食品是安全的，但同样不能进入消化系统中，因为它会积存在肝脏内，使机体受到损害。

9）电性能 聚乙烯醇纤维和聚乙烯醇缩甲醛化纤维增均具有较高的吸湿性，平衡吸湿率为 4%～7%，因此不容易因摩擦产生静电，静电压仅 1 V 左右。表 3.8-29 和表 3.8-30 分别为含水的完全醇解聚乙烯醇的电性能和绝干聚乙烯醇膜的介电常数、介质损耗因数。

表 3.8-29 完全醇解聚乙烯醇的电性质

膜含水率/%	0.5	1	2	4	8	16	32
固有电阻率（20℃）/Ω·cm	10^{11}	10^{10}	3×10^{9}	10^{9}	3×10^{8}	10^{8}	2×10^{7}
介电常数（20℃，10^3 Hz）	3.5	4.5	6.5	13	＞13	＞13	＞13
表面电阻（20℃）/Ω	10^{10}	10^{10}	10^{10}	3×10^{7}	3×10^{7}	8×10^{8}	2×10^{8}

表 3.8-30 绝干聚乙烯醇膜的介电常数、介质损耗因数

频率/Hz	温度/℃	介电常数	介质损耗因数/10^{-4}	频率/Hz	温度/℃	介电常数	介质损耗因数/10^{-4}
10^2	18	1.74	9.4	10^5	18	1.76	42.0
10^3	18	1.745	14.0	10^6	18	1.79	47.0
10^4	18	1.75	29.0				

10）耐辐射性和耐候性 聚乙烯醇纤维经总量为 10^7 rd 的 γ 射线辐照后，其强度损失小于 10%。聚乙烯醇纤维缩甲醛化后用相同剂量辐照后，强度损失则大于 10%。同时还有纤维原有强度高，辐照后强度损失小，原有强度低损失大的规律。辐照对纤维强度的影响如图 3.8-25。

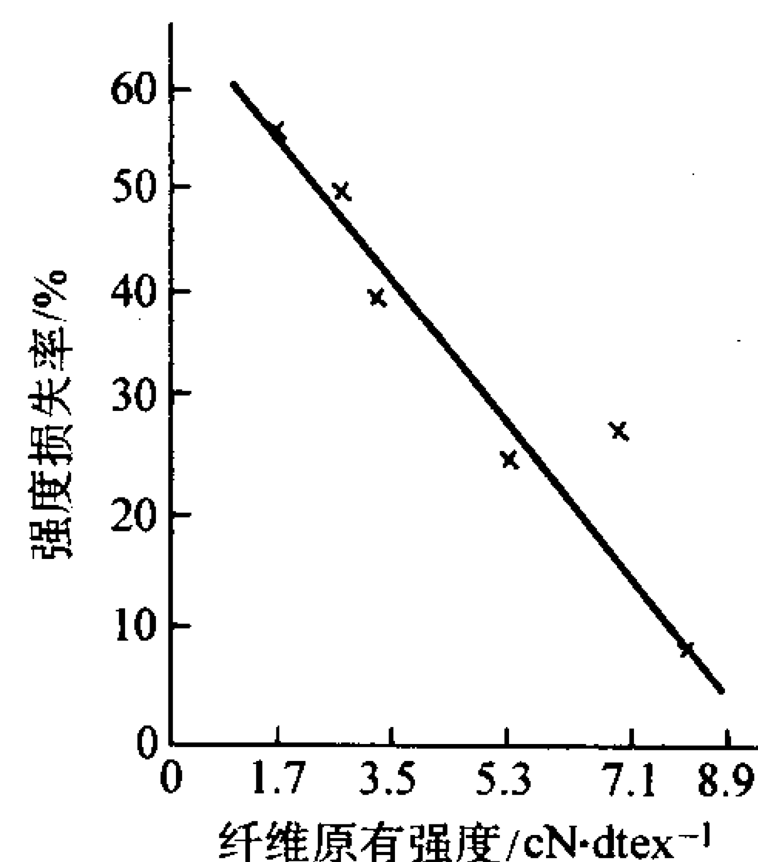


图 3.8-25 辐照对纤维强度的影响

聚乙烯醇纤维在退色仪和耐候仪中实验，其强度保持率较其他纤维均高，说明聚乙烯醇纤维的耐候性好。但缩甲醛化后的维纶强度受日光照射时间愈长，强度损失愈大（见表 3.8-31）。

表 3.8-31 维纶经日光照射后的强度变化

暴晒时间/h	0	100	300	5 400	700
聚乙烯醇缩甲醛纤维强度/cN·dtex^{-1}	3.21	1.81	1.17	0.86	0.56
聚乙烯醇纤维强度/cN·dtex^{-1}	3.17	3.07	2.91	2.82	1.85

3 改性

聚乙烯醇纤维含有一定化学反应活性的羟基，可进行化

学改性以外，还能够根据需要调节原料大分子上羟基和醋酸基的比例，即调节其醇解度来改变性能。加之聚乙烯醇自身的水溶性和乳化性，也可以通过与其他聚合物共混等方法给予改性，获得所需的纤维。聚乙烯醇纤维改性的方法很多，可以说第一种用于纺织的聚乙烯醇纤维——维纶就是改性纤维。聚乙烯醇纤维早期改性主要集中在改进纤维的耐热水性、染色性和尺寸稳定性。近年来由于人们对聚乙烯醇纤维的研究更加深入和其他化学纤维的开发应用，发现聚乙烯醇纤维作为纺织用纤维并不是它的优势，因此着重研究新的纺丝方法和其他改性技术，提高纤维的强度和模量，开发具有特殊功能的纤维。如纺制超高强度和超模量纤维、在各种温度下溶于水的水溶性纤维、阻燃性纤维、离子交换性纤维、灭菌性纤维、生物工程反应器等功能性纤维，扩大纤维的应用领域等。

3.1 化学改性

聚乙烯醇分子链含有大量能够进行化学反应的羟基，具有进行醚化、酯化、缩醛化的化学反应特性，因此可以通过化学改性方法获得改性纤维。

3.1.1 缩醛化改性

聚乙烯醇纤维通过缩甲醛化后，其耐热水性显著提高，是聚乙烯醇纤维实现工业化的基础。聚乙烯醇纤维缩甲醛化虽然提高了耐热水性，但染色性和回弹性变差。如何使纤维既具有较高的水中软化点，又有较好的染色性和回弹性，除甲醛以外，还可以用不同分子量不同基团的高级醛进行缩醛化，使纤维的各种性能有所提高。聚乙烯醇纤维不同醛缩醛化及其改性效果见表 3.8-32。

表 3.8-32 聚乙烯醇纤维的缩醛化和改性效果

缩醛化剂	反应条件	改性效果
甲　醛	硫酸、芒硝	提高纤维的耐热水性，弹性下降，冲击强度下降，结节强度下降，其他力学性能有所下降
苯甲醛	与甲醛混合	弹性改善，疏水性、染色性下降
		对反应性染料染色性提高
苯甲醛、2，4-二磺酸化物		弹性改善，对反应性染料染色性提高
苯甲醛、2，4-二磺酸醛（含溴）	1，2 甘醇键断开，PVA 混合纺丝	赋予对碱性染料的亲染性
间位氨基苯甲醛		与萘酚染料有亲染性
碳原子为 4 个以上的高级醛		弹性提高
氨基醛		染色性提高
氰基芳香醛	重新用氢氧化锌水溶液处理	弹性、亲染性提高
苯甲醛、对苯二醛、3，4-二甲氧基苯甲醛	乙醇溶液，芒硝	弹性提高
$H-C(=O)-(CH_2)_n-N<$ [环：$(CH_2)_4-S$，SO_2-CH_2]		染色性和弹性提高
四氢氰羟基醛		弹性、染色性提高
[蒽醌]$-NHCH_2CH_2CH_2-C(=O)-N$		弹性、染色性提高
N-1 蒽醌-5-氨基戊醛		弹性、染色性提高

通过缩醛化对聚乙烯醇纤维改性，不但要求纤维的染色性、回弹性和耐热水性提高，而且还要使纤维具有较好的力学性能，因此除用单一醛改性以外，还可以采用混合醛化的方法来实现。如先用甲醛缩醛化（醛化度为 20%～25%）后，余下的羟基再与乙二醛反应形成分子间的交联结构，纤维耐热水性和弹性回复率均较好。用高级脂肪醛（如丁醛、壬醛、二甲氨基醛等）缩醛化对纤维性能的影响见表 3.8-33。

表 3.8-33 醛种类对缩醛化聚乙烯醇纤维性能的影响

醛分子结构	耐热水性	褶皱回复性	断裂强度	断裂伸长度
一元醛（短链）	高	中	高	高
一元醛（环状）	低	中	高	中

续表 3.8-33

醛分子结构	耐热水性	褶皱回复性	断裂强度	断裂伸长度
一元醛（长链）	中	低	高	中
二元醛（短链）	高	中	低	高
二元醛（长链）	高	中	低	高
二元醛（环状）	高	中	低	高
二元醛（中链）	中	低	中	中
二元醛（中链）+甲醛	低	低	中	高

3.1.2 交联改性

聚乙烯醇纤维除用二元醛与聚乙烯醇在分子间形成交联

结构以外，还可用其他具有双官能团的化合物进行交联改性，如二羟甲基乙烯脲、二羟甲基丙烯脲、二羟甲基烷基二醇氨基甲酸酯、二羟甲基三嗪酮、环氧氯丙烷等，这些化合物与聚乙烯醇的反应主要在分子间进行，使聚乙烯醇大分子形成交联网络结构。

聚乙烯醇纤维经低度交联改性后其吸湿性、回弹性、染着量均显著提高。如四川大学将聚乙烯醇纤维先在碱性条件下，让高碘酸氧化聚乙烯醇1，2醇键后生成长链二醛，然后在酸性条件下使聚乙烯醇大分子间交联。交联后的聚乙烯醇纤维拉伸时断裂强度和打结强度均有所下降（见表3.8-34）。聚乙烯醇纤维交联改性，选择适合的交联剂、控制交联度并使之形成均匀的交联网络结构是十分重要的。

表3.8-34 交联聚乙烯醇纤维和普通维纶的结构参数及性能特点

	结构与性能指标	交联聚乙烯醇纤维	普通维纶
结构参数	总拉伸倍数	4	6
	断面结构	均匀	不均匀
	结晶度/%	38	52.8
	双折射率 $\Delta n/10^{-3}$	25.7	27.2
	缩醛化度（摩尔分数）/%	—	30～31
	非晶区交联度/%	2.9	—
	羟基含量/%	56～59	4～10

续表3.8-34

	结构与性能指标	交联聚乙烯醇纤维	普通维纶
性能指标	水中软化点/℃	118	118
	溶胶量/%	0.80	0.05
	断裂强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	2.45	4.59
	断裂伸长/%	37.5	20.0
	打结强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	1.50	1.77
	打结伸长/%	25.2	11.0
	伸长3%时的回弹率/%	96.5	70.1
	染着量/（mg/g纤维）①	4.0	0.5
	吸湿率/%	10.39	5.45

① 染料直接耐晒蓝，比色波长620 nm测定。

聚乙烯醇纤维用羟甲基丙烯酰胺交联改性，首先是丙烯酰胺与甲醛反应生成羟甲基丙烯酰胺，其后再进行交联反应。由羟甲基丙烯酰胺交联改性的聚乙烯醇纤维与普通维纶比较弹性回复增加，打结强度下降不明显（见表3.8-35）。

3.1.3 接枝改性

根据聚乙烯醇的化学反应特性，聚乙烯醇纤维通过化学或物理方法接枝改性后，其染色性及其他性能均得到改善。例如未经热处理的聚乙烯醇纤维先浸渍甲醇/水溶液（$CH_3OH/H_2O=85/15$）或甲醇/丙酮溶液，然后再浸渍苯乙烯，

表3.8-35 聚乙烯醇纤维经羟甲基丙烯酰胺交联（A）与缩甲醛化纤维（F）的性能

纤维类型	交联数/（mol/g）	98℃水中的收缩率/%	断裂强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	断裂伸长/%	打结强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	伸长弹性回复/%		
						2%	4%	10%
A	0.045	2.0	4.64	17.3	2.74	98	90	77
F	—	2.2	4.46	18.0	2.84	79	66	50

或醋酸乙烯溶液，或它们的乳化液，加热反应后得到接枝的聚乙烯醇纤维。当苯乙烯为纤维重量的200%时，接枝率可以达到90%。由此方法改性可得到热塑性好、防褶皱性和褶裥保持性好的纤维。聚乙烯醇纤维接枝甲基丙烯酸甲酯同样能提高防褶皱性和褶裥保持性。在紫外线照射下，由乙烯吡啶与聚乙烯醇纤维接枝共聚获得的改性纤维，与羊毛混纺时可用同一染浴染色。

疏水性乙烯单体与亲水性聚乙烯醇纤维接枝共聚，可以提高纤维的卷曲稳定性、耐热水性和尺寸稳定性，且可通过放射线照射的办法来完成。当反应体系无水时在室温下不发生接枝反应，如果升高温度，提高单体扩散速度，反应速度加快，接枝率提高。

四川大学采用超声波使聚乙烯醇和丙烯腈接枝共聚，采用普通湿法纺丝技术，所获得的纤维总拉伸5倍后断裂强度为2.9 cN/dtex，断裂伸长为48.6%，伸长3%时的弹性回复率85%。获得具有毛纤维性能的新纤维，染色性得到明显改善。

3.1.4 共聚改性

1）乙烯醇－丙烯醇共聚纤维　醋酸丙烯和醋酸乙烯在催化剂过氧化苯甲酰存在下，在60℃下反应，共聚率达到50%时加入甲醇，使其继续聚合，当聚合率达到90%后除去单体，加入含有NaOH的甲醇溶液，在室温下醇解制成白色粉末状共聚物。共聚物中丙烯醇与乙烯醇的摩尔比为2.5/97.5。13%乙烯醇－丙烯醇共聚物的水溶液在Na_2SO_4/水凝固浴中纺丝，得到白色的共聚物纤维，纤维强度为2.65cN/dtex，在23℃的水中全部溶解。

2）乙烯醇—醋酸乙烯纤维　部分醇解的聚乙烯醇可视为乙烯醇-聚醋酸乙烯共聚物。部分醇解的聚乙烯醇采用普通Na_2SO_4/水凝固浴纺丝、热处理和缩醛化。如醇解度85%（摩尔分数）的聚乙烯醇纺丝时，初生纤维相互之间很容易粘连，在200～220℃下热处理后，纤维在水中的溶断温度只有30℃，可见结晶度很低。缩醛化后耐热水性也很差，因此部分醇解聚乙烯醇只适合于纺水溶纤维。

3）乙烯醇－邻苯二甲酰乙烯亚胺共聚纤维　醋酸乙烯与邻苯二甲酰乙烯亚胺以K_2SO_4作为催化剂，聚合后醇解，获得乙烯醇—邻苯二甲酰乙烯酰胺共聚物。共聚物中邻苯二甲酰乙烯亚胺的含量为5%，该共聚物制成10%的水溶液进行纺丝、热处理和缩甲醛化，由此获得的纤维与普通维纶比较，对酸性染料和直接染料的染色性都好。

4）乙烯醇－羟基丙酰乙烯胺共聚纤维　醋酸乙烯和丁二酰乙烯亚胺共聚并醇解，得到的乙烯醇-羟基丙酰乙烯胺共聚物。该共聚物配制成20%的水溶液在Na_2SO_4/水溶液中纺丝，180℃热拉伸50%，220～225℃热处理100 s后缩甲醛化，所得纤维的断裂强度为2.65cN/dtex，伸长率为32.9%，沸水中煮1 h后收缩率为14.9%，纤维断面均匀，染色性良好。

5）乙烯醇－乙烯基高级烷基醚共聚纤维　乙烯醇和乙烯基高级烷基醚（$CH_2=CH-O-C_nH_{2n}+1$，$n=8$、10、12、14、16、18）共聚，当醚含量小于1%（摩尔分数）时，纤维的水中软化点不会很低，但醚含量过高，结晶困难，耐热水性下降。醚含量为1%（摩尔分数）的共聚物纺成的纤维，弹性较聚乙烯醇缩甲醛化纤维好，其他性能也不差。

3.2 共混改性

将聚乙烯醇与一种或一种以上的其他有机高聚物混合后溶解配制成纺丝溶液，或各种聚合物分别溶解成溶液，在纺丝前混合并直接纺丝，以此改善聚乙烯醇纤维染色性和回弹性等的不足，科学工作者在这方面做了大量而有成效的工作。

3.2.1 与天然高聚物共混改性

如前所述，聚乙烯醇由于具有水溶性和乳化性，可以与水溶性天然高聚物共混纺丝，也可与非水溶性但能做成乳液的天然高聚物共混纺丝，如黏胶、羧基纤维素、牛奶、丝素、明胶、酪朊、大豆蛋白质、淀粉、海藻酸钠等。由天然聚合物改性的聚乙烯醇纤维，都具有很好的染色性、吸湿性和较高的弹性回复，制成服装具有良好的穿着舒适性。近年来关于聚乙烯醇与天然蛋白质共混获得高附加值纤维的研究较多。

四川大学采用聚乙烯醇与丝白蛋共混纺丝，将聚乙烯醇和丝蛋白溶解时混合溶解、过滤、脱泡、纺丝，或分别溶解、过滤、脱泡，在纺前采用静态混合器混合后纺丝，纤维的白度好、强度高、染色鲜艳（见表3.8-36）。

表3.8-36 聚乙烯醇－丝白蛋共混纤维的性能

性能	断裂强度 /cN·dtex^{-1}	断裂伸长率 /%	回弹率 /%	结节强度 /cN·dtex^{-1}	模量 /cN·dtex^{-1}	染色
指标	3.63	25.0	87.09	1.47	76.26	良

聚乙烯醇因具有一定的乳化能力，将已改性的牛奶粉末加入到聚乙烯醇水溶液中纺丝，Na_2SO_4 水溶液作为凝固浴，纺丝效果较好，纤维热处理后除颜色泛黄以外，力学性能和耐热水性能较好。

河南省濮阳华康化学生物工程联合集团公司将聚乙烯醇与大豆蛋白共混纺丝，纺丝技术采用普通的维纶生产方法生产大豆蛋白纤维，纤维的力学性能、纺织加工性能和染色性能均较好，纤维颜色呈微黄色（见表3.8-37），已成为我国自主知识产权的新型合成纤维。

表3.8-37 大豆蛋白纤维性能

干断裂强度 /cN·dtex^{-1}	湿断裂强度 /cN·dtex^{-1}	干断裂伸长率 /%	湿断裂伸长率 /%	回潮率 /%
5.4	4.3	15	17	6.8

四川大学利用国家自然科学基金研究项目将胶原蛋白与聚乙烯醇进行分子复合后，再进行湿法或凝胶纺丝，纤维具有羊毛纤维般的手感，力学性能和染色性能较好（见表3.8-38）。由聚乙烯醇共混改性纺制的止血纤维的性能见表3.8-39。

表3.8-38 聚乙烯醇胶原蛋白复合纤维的性能

断裂强度 /cN·dtex^{-1}	断裂伸长率 /%	回潮率 /%	染色性（酸性染料）
5.6	18.6	6.64	染色好

表3.8-39 止血纤维的性能

线密度 /dtex	断裂强度 /cN·dtex^{-1}	断裂伸长率 /%	含水率 /%	醛含量 /%	Na_2SO_4 含量 /%
2.5～3.1	1.24～1.50	67～76	10～12	0.30～0.34	<0.01

3.2.2 与改性聚乙烯醇共混改性

将聚乙烯醇首先低度缩醛化或接枝改性、但仍具有水溶性的改性聚乙烯醇与未改性聚乙烯醇混合、溶解、过滤、脱泡和纺丝，得到改性纤维。如缩甲醛化度为9.8%（摩尔分数）的改性聚乙烯醇与未改性聚乙烯醇制成的纺丝溶液，采用湿法纺丝，混纺纤维在215℃下热处理100 s，水中软化点和纤维强度随缩醛物加入量的减少而提高，伸长率下降，回弹度变化不大。

缩氯乙醛的缩醛度为2.8%（摩尔分数）的改性聚乙烯醇与未改性聚乙烯醇混纺，所得纤维的染色性较好，耐热性能则随缩氯乙烯醇加入量的增加而下降。聚合度为1 200的聚乙烯醇用二甲氨基乙醛缩醛化处理，将缩醛度为5.6%（摩尔分数）的改性聚乙烯醇与未改性聚乙烯醇混合，采用干法纺丝，纤维拉伸4.5～6倍，热处理后水中软化点为85℃，采用普通方法缩甲醛化后水中软化点可达到115℃，染色性较普通维纶好。

缩对二甲氨基苯甲醛度为14.4%（摩尔分数）的改性聚乙烯醇与未改性聚乙烯醇共混溶解于水中，得到均匀稳定的纺丝溶液。该溶液湿法纺丝所得纤维强度随缩对二甲氨基苯缩甲醛化聚乙烯醇加入量的增加而下降，伸长率增加，耐热水性和染色性与普通维纶接近。但由于纤维经热处理和缩甲醛化时，会脱去对二甲氨基苯甲醛，同时失去氮原子，因此染色性并未得到改善。

二甲缩四氢糠氧乙醛与聚乙烯醇缩醛化反应，缩醛度为10%（摩尔分数）。将该缩醛物与未改性聚乙烯醇共混后平均缩醛度为4%～6%（摩尔分数）的混合物采用干法纺丝，拉伸5.5倍，再用普通方法缩甲醛化，纤维热处理后水中软化点为96～98℃，缩甲醛化时收缩率为1.3%～2.1%，缩甲醛化纤维水中软化点为120℃。该纤维强度在2.55 cN/dtex左右，弹性和染色性较普通维纶好。

聚乙烯醇采用丙烯晴接枝，氰乙基取代部分羟基，当聚乙烯醇与加入取代度为14%（摩尔分数）的聚乙烯醇30%共混纺丝时，纺制的纤维在225℃下热处理1 min。该纤维在42℃的热水中溶断，缩甲醛化后在沸水中仅溶胀而不溶解。若用含氰乙基聚乙烯醇35%、平均取代度为11.2%（摩尔分数）的聚乙烯醇共混物纺丝制得的纤维用直接染料、硫化染料、还原染料和碱性染料都能染成鲜艳的颜色，洗涤牢度和日晒牢度也较好。随着含氰乙基聚乙烯醇加入量的增加，纤维的耐热水性提高，而强度和伸度与普通维纶比较变化不大。

聚乙烯醇氨基甲酰乙基化后再与聚乙烯醇共混纺丝，采用普通湿法纺丝。纤维经热处理后的耐热水性与聚乙烯醇纤维差不多，但经缩甲醛化后纤维的耐热水性随着氨基甲酰乙基化聚乙烯醇含量的增加而提高，该纤维用直接染料和酸性染料染色的染着量提高。

3.2.3 与水溶性合成聚合物共混纺丝

聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚亚乙基胺、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙二醇等水溶性均聚物和聚乙烯醇共混纺丝。聚乙烯醇和水溶性合成聚合物用水作溶剂，制成稳定、均匀的纺丝溶液并进行纺丝，获得改性的聚乙烯醇纤维。如聚丙烯酸水溶液与聚乙烯醇水溶液混合，两种聚合物总浓度为15%左右，纺丝条件与普通聚乙烯醇湿法纺丝相同。当聚丙烯酸加入量小于30%时，在低速下顺利纺丝。该纤维在160℃热处理不发黄，180℃则开始发黄。220℃下无张力热处理8 min后再缩甲醛化，在沸水中煮1 h收缩率为1.5%。该共混纤维在缩醛化之前的耐热水性随聚丙烯酸含量的增加而提高，这可能是聚乙烯醇的羟基与聚丙烯酸的羧基形成了酯基的缘故。但该纤维缩甲醛化后的耐热水性则随聚丙烯酸含量的增加而变差，对碱性染料亲和性好。

聚丙烯酰胺与聚乙烯醇共混后制成水溶液（含氮量1.15%～3.04%），在 Na_2SO_4/水溶液中凝固纺丝。所纺制的纤维于235℃下热处理30 s后再按普通方法缩甲醛化。由此

法改性的纤维的缩甲醛化度随聚丙烯酰胺加入量的增加而提高，沸水收缩率同时提高，当聚丙烯酰胺加入量为20%时纤维的横断面为圆形，降低至5%时则为腰子形。

15%的聚乙烯醇水溶液中加入质量分数0.5%～3.0%的聚乙基胺，按普通湿法纺丝工艺纺丝、热处理和缩甲醛化，所得纤维的染色性较普通维纶好，特别是对酸性染料亲和性好。

聚乙烯醇与聚乙烯基吡咯烷酮混合、以水作溶剂的纺丝溶液，经湿法纺丝、拉伸、热处理和缩甲醛化。由聚乙烯基吡咯烷酮与聚乙烯醇共混改性的纤维，随着聚乙烯基吡咯烷酮加入量的提高，耐热水性有下降趋势，但染着量和颜色深度提高，纤维横断面中粒状结构逐渐减少。当聚乙烯基吡咯烷酮加入量达到20%时，则成为均一的结构。

15%的聚乙烯醇水溶液中加入乙烯基甲基醚—顺丁烯二酸共聚物，其加入量在30%以下纺丝容易，所纺纤维于105℃下干燥2 h后再在200～225℃下紧张热处理，纤维的耐热水性随乙烯基甲基醚-顺丁烯二酸共聚物加入量的增加而增加，强度下降，染色性较普通维纶好。

聚乙烯醇与加入不同比例的乙烯醇-羧基丙酰乙烯胺共混纺丝。纺丝溶液浓度15%，纺出的纤维在180℃下拉伸50%，220～225℃下热处理100 s后再缩甲醛化，共聚物加入量由15%提高到33.3%，断裂强度由3.6 cN/dtex提高到3.8 cN/dtex，断裂伸长率由21.0%提高到30.8%，沸水中煮1 h的收缩率由3.0%提高到3.3%，染色性变好。

3.2.4 与非水溶性高聚物乳液共混纺丝

聚乙烯醇与非水溶性高聚物乳液共混纺丝，一是作为难熔难溶聚合物制取纤维的一种办法，最终纤维中并不存在聚乙烯醇。例如聚四氟乙烯等乳液中加入少量聚乙烯醇作为连接剂，在Na_2SO_4水溶液中纺丝，得到的纤维经处理后将聚乙烯醇洗去，从而得到所需纤维；另一个目的是在聚乙烯醇水溶液中加入非水溶性高分子乳液，采用共混纺丝的方法得到改性的聚乙烯醇纤维。

3.3 功能性纤维

3.3.1 离子交换纤维

聚乙烯醇通过共混或共聚等方法引入相应的离子型基团，纺丝获得离子交换纤维。由聚乙烯醇为基础制造的离子交换纤维强度较高，纺织加工性能好，应用范围较广，是一种较好的离子交换纤维。

1）阳离子交换纤维　聚乙烯醇纤维经热处理后缩氯乙醛，然后用15%H_2SO_4、10%Na_2SO_4水溶液在50℃下使Na_2S与之反应，形成交联结构，再用15%～20%中性的亚硫酸钠水溶液处理，引入磺酸基。纤维在150℃下加热2～7 h后取出水洗，用盐酸处理，形成H型阳离子交换纤维。由该方法制成的离子交换纤维的总离子交换量与纤维强度的关系见表3.8-40。

表3.8-40　离子交换纤维的强度

总离子交换量/（mg/g纤维）	干强度比①/%	湿强度比①/%
1.41	58.4	50.4
1.79	57.0	44.5
2.18	55.5	39.6
2.48	53.2	32.6

① 强度比为离子交换纤维与聚乙烯醇热处理纤维强度之比。

聚乙烯醇纤维在热处理后缩顺丁烯二醛，生成的是不饱和缩醛，再用10%～15%亚硫酸氢钠水溶液处理40～60 min，温度从20℃逐渐升高至60℃，取出水洗后用5% H_2SO_4处理，即成H型离子交换纤维。

聚乙烯醇纤维缩甲醛化度为44%（摩尔分数），用磷酰氯处理，使纤维中未缩醛化的羟基磷酰化。磷酰化浴为磷酰氯和溶剂氯仿，当磷酰氯对羟基的分子比大，反应温度高时则反应速度快，否则需要长时间反应来获得离子交换纤维。由该法制得的纤维的耐热性和耐碱性良好，总交换量为1.5～3.0 mg/g纤维，纤维强度好，纺织加工性能好。纤维离子交换量大于4 mg/g纤维时，其强度显著下降。当磷酰化溶剂为吡啶时反应速度快，纤维中10%～20%（摩尔分数）的羟基被磷酰化，可获得的总离子交换量在2.5 mg/g纤维以上，且在水中溶胀小。

2）阴离子交换纤维　聚乙烯醇纤维缩溴乙醛，其缩醛度为40%～50%（摩尔分数）左右，再用胺类如氨水、甲胺、乙二胺等处理，可以得到阴离子交换纤维，总离子交换量为1.5～2.7 mg/g纤维的弱碱性阴离子交换纤维，该纤维可以纺纱织布。如用10%的三乙胺和15%～20%的硫酸铵水溶液在80℃下反应6～10 h，可得到1.0～1.3 mg/g纤维的强碱性阴离子交换纤维。

3.3.2 阻燃纤维

以聚乙烯醇作为分散剂进行氯乙烯乳液聚合，使氯乙烯接枝到聚乙烯醇大分子上，将该乳液与聚乙烯醇溶液共混纺丝，纤维中氯乙烯的质量分数为35%～65%，极限氧指数达到33.5%。

将卤素化合物（如含氯、溴的化合物）加入到聚乙烯醇水溶液中，必要时还要加入锑化物增加阻燃效果。采用聚乙烯醇普通湿法纺丝方法获得纤维，该纤维根据卤素化合物的加入量，可得到不同阻燃性的纤维。如聚乙烯醇67%、聚氯乙烯33%、偏醋酸1%混合后溶于DMSO中配制成纺丝溶液并进行纺丝，凝固浴为MeOH/DMSO = 70/30，拉伸后用MeOH萃取、干燥、总拉伸为13倍，制成聚乙烯醇为海、聚氯乙烯（直径0.8 μm）为岛的阻燃纤维。该纤维的极限氧指数为40%，沸水中煮30 min的收缩率为2.5%。

3.3.3 杀菌纤维

聚乙烯醇大分子上的羟基与碘作用生成聚乙烯醇－碘络合纤维，该纤维具有杀菌能力，杀菌的有效期较普通高温灭菌处理的纤维长。如聚乙烯醇纤维经热处理和缩甲醛化后用碘和碘化钾的混合碘化剂处理即得到蓝色的纤维，而只经热处理而未经缩甲醛用碘化剂处理只能得到褐色的纤维。该纤维在医用纺织品和包装材料方面有许多用途。聚乙烯醇水溶液中加入硝酸银和氯化钠溶液并进行纺丝，由此制得的纤维中银离子含量为0.001%～5%时，纤维具有灭菌的性能。

3.3.4 中空纤维膜

聚乙烯醇水溶液中加入适当的成孔剂，采用特制的环孔型喷丝头，在凝固时形成中空纤维。由此纺制的中空纤维具有直径小、比表面积大、受压强度高、耐酸碱、耐有机溶剂、耐微生物等特性，孔径可调，在膜分离方面具有广泛用途。

3.3.5 超细纤维

将聚乙烯醇纺制成直径为1 μm或小于1 μm的超细纤维，该纤维具有极大的表面积。将刀豆β-半乳糖苷固定在载有不同基团的聚乙烯醇超细纤维（SFF）上、或磺化聚乙烯醇超细纤维（S－SFF）上，该纤维对酶的静电吸附能力很强。若用戊二醛处理S-SFF，β-半乳糖苷酶络合物（SGC）的活性比未处理的长。在胺化聚乙烯醇超细纤维（SFF）上固定酵母细胞，细胞繁殖很快，可以使葡萄糖连续变成乙醇，该超细纤维可以做成生物反应器。

3.3.6 其他功能纤维

聚乙烯醇与陶瓷粉共混纺丝，制造导电纤维、蓄热保温

纤维、抗菌防臭纤维、防紫外线纤维等功能性纤维。如在聚乙烯醇原液中入纤维质量的 2% ~ 30%、粒径 0.6μm 以下的氧化锌氧粉为主的陶瓷粉，可纺制防太阳光紫外线、可见光、红外线等辐射的纤维，且白度和手感好。由该纤维制成的衣服在夏天穿着时比普通纤维凉爽。

4 品种

聚乙烯醇纤维及聚乙烯醇缩甲醛纤维（维纶）虽然在我国化纤中所占的比例不大，但由于该纤维纺丝方法较多，化学改性、物理改性、共混改性等与其他纤维比较相对容易，纤维品种并不少。随着聚乙烯醇纤维的发展和市场的不断开拓，开发出了大量新品种。

4.1 维纶

4.1.1 维纶短纤（见表 3.8-41）

表 3.8-41 1.56dtex × 35 mm 维纶短纤维国家标准（GB/T 14462—1993）

序号	指标名称	单位	优等品	一等	二等
1	线密度偏差率 ≤	%	5	5	6
2	长度偏差率 ≤	%	4	4	6
3	干断裂强度 >	cN/dtex	4.4	4.4	4.2
4	干断裂伸长率	%	17 ± 2	17 ± 3	17 ± 4
5	湿断裂强度 >	cN/dtex	3.4	3.4	3.3
6	醛化度（摩尔分数）	%	33 ± 2.0	33 ± 2.0	33 ± 3.5
7	水中软化点	℃	115	115	112
8	异状纤维 ≤	mg/100 g	2.0	8.0	15.0
9	卷曲数 ≥	个/25 mm	3.5	—	—

4.1.2 维纶牵切纱原丝（见表 3.8-42）

表 3.8-42 维纶牵切纱原丝行业标准（FZ/T 53001—93）

项目	单位	指标	项目	单位	指标
线密度	dtex	1.11	干结节伸长率	%	11 ~ 14
丝束线密度	kdtex	360	湿结节强度	cN/dtex	4.42 ~ 5.30
干断裂强度	cN/dtex	6.36	湿结节伸长率	%	12 ~ 15
湿断裂强度	cN/dtex	5.21	弹性模量	kN/mm²	8.83
干断裂伸长率	%	14.0	伸长弹性度（3%）	%	80
湿断裂伸长率	%	14.5	干热软化点	℃	215
干湿强度比	%	82	染色性		14.0
缩醛化度（摩尔分数）	%	26	静摩擦系数		0.35
水中软化点	℃	115	动摩擦系数		0.25 ~ 0.35
丝束收缩率	%	5.0	回潮率	%	0.8 ± 0.5
色相	APHA	1.80	电阻	Ω	10×10^9
干结节强度	cN/dtex	3.87 ~ 4.33	上油率	%	0.35

4.1.3 维纶牵切纱（见表 3.8-43）

表 3.8-43 维纶牵切纱行业标准（FZ/T 53001—93）

指标名称	优等品	一等品	二等品
线密度不匀率/% ≤	2.5	3.5	4.5
品质指标/$cN \cdot dtex^{-1}$ ≥	7 900	7 500	6 900

4.1.4 维纶中长纤维

纤维长度 50 ~ 65 mm，单纤线密度 1.1 ~ 7.8dtex，纤维性能指标参考维纶短纤。

4.1.5 有色维纶

纤维颜色根据用户要求决定，在纺丝原液中加入色浆，采用聚乙烯醇常规纺丝方法获得有色纤维。有色维纶的纤维长度、线密度、力学性能等指标参考维纶短纤。

4.2 阻燃维纶

4.2.1 维氯纶（见表 3.8-44）

表 3.8-44 日本（兴人公司）维氯纶的综合性能指标

项目	单位	兴人公司数据	实测数据
线密度	dtex	3.33	2.12
纤维长度	mm	—	—
干断裂强度	cN/dtex	2.38 ~ 3.09	2.38
干断裂伸长率	%	20 ~ 25	17.5
湿断裂强度	cN/dtex	1.68 ~ 2.21	1.77
湿断裂伸长率	%	20 ~ 25	16.9
醛化度（摩尔分数）	%	—	22.91
水中软化点	℃	—	108
白度	%	82 ~ 85	82 ~ 85
卷曲数	个/2.54 cm	12	16.1
极限氧指数（LOI）	%	28 ~ 33.5	38
弹性模量	kN/mm²	2.943 ~ 3.924	3.09
伸长弹性度（3%）	%	87	80.5
干结节强度	cN/dtex	1.15	1.25
湿结节强度	cN/dtex	—	1.20
干结节伸长率	%	—	6.1
湿结节伸长率	%	—	6.6
煮沸减量	%	—	1.6
染色性	b	—	9.5
上油率	%	—	0.95
电阻	Ω	—	$> 5 \times 10^{12}$
动摩擦系数		—	0.39
静摩擦系数		—	0.39
回潮率	%	2.8 ~ 3.2	3.6

4.2.2 CY841 阻燃维纶（见表 3.8-45）

表 3.8-45 CY – 841 阻燃维纶质量指标

项目	单位	指标	项目	单位	指标
线密度	dtex	2.0 ± 1	长度	mm	40 ± 1
干断裂强度	cN/dtex	≥5.10	干伸长率	%	17 ~ 22
卷曲数	个/25 mm	≥2.5	醛化度（摩尔分数）	%	25 ~ 32
水中软化点	℃	≥105	硬并丝	%	≤0.06
极限氧指数（LOI）	%	≥30			

4.3 聚乙烯醇纤维

4.3.1 聚乙烯醇超高强高模纤维

聚乙烯醇超高强高模纤维目前由日本可乐丽公司生产，其性能指标见表 3.8-46。

表 3.8-46 超高强高模纤维性能指标
(日本可乐丽公司生产、四川大学测定值)

项目	线密度 /dtex	断裂强度 /cN/dtex⁻¹	断裂伸长率 /%	弹性模量 /cN·dtex⁻¹
指标	2.14	15.99	5.39	387.8

4.3.2 聚乙烯醇高强高模纤维

聚乙烯醇高强高模纤维主要采用 FWB 法生产，其性能指标见表 3.8-47 和表 3.8-48。

表 3.8-47 聚乙烯醇高强高模纤维性能指标
(FWB 法、四川维尼纶厂生产)

项目	干断裂强度 /cN·dtex⁻¹	干断裂伸长率/%	弹性模量 /cN·dtex⁻¹	耐热水性 /℃	长度 /mm	分散性 /级
指标	11	6.0~8.0	290	104	M[①] ±0.5	1~3

① M 为 4 mm，5 mm，4~6 mm，6 mm，8 mm。

表 3.8-48 聚乙烯醇高强高模纤维性能指标 (FWB 法、福建纺织化纤集团有限公司生产)[①]

序号	指标名称	单位	优等品	一等品	合格品
1	线密度	dtex	2.0±.025	2.0±.025	2.0±.025
2	干断裂强度	cN/dtex	11.00	10.50	9.50
3	干初始模量	cN/dtex	300	280	250
4	干断裂伸长率	%	6.5±1.0	6.5±1.0	6.5±1.0
5	水中溶存损失	%	1.0	2.0	2.5
6	分散性（对照标样）		标样 1	标样 2	标样 3

① 执行标准 Q/FHX J202.35—2000。

4.3.3 聚乙烯醇混凝土/砂浆纤维

聚乙烯醇混凝土/砂浆专用纤维的性能指标见表 3.8-49。

表 3.8-49 聚乙烯醇混凝土/砂浆纤维性能指标
(四川维尼纶厂生产)

项目	线密度 /dtex	干断裂强度 /cN·dtex⁻¹	干断裂伸长率 /%	弹性模量 /cN·dtex⁻¹	分散性 /级
指标	2.0~20.0	≥7.0	≤17	≥160	1~3

4.3.4 聚乙烯醇长丝

聚乙烯醇长丝主要采用普通干法和 FWB 法生产，由普通干法和 FWB 法生产的聚乙烯醇长丝的性能指标见表 3.8-50 和表 3.8-51。

表 3.8-50 聚乙烯醇干法长丝 (FO) 1333dtex/200f 的性能指标（日本可乐丽公司生产）

牌号		1203	1203-2	1239
型号		标准型	调换 1203 油剂	高强力型
线密度	dtex	1333	1333	1333
根数	根	200	200	200
干断裂强度	cN/dtex	6.80	6.62	8.12
干断裂伸长率	%	13.5	13.5	7.7
干态模量	kN/mm²	16.1	16.1	21.8
湿断裂强度	cN/dtex	5.83	5.83	6.80
湿断裂伸长率	%	16.1	16.1	9.2
湿态模量	kN/mm²	1.95	1.95	4.59
干热收缩率(160℃,30 min)	%	0.8	0.8	0.8
湿热收缩率(100℃,30 min)	%	4.5	4.5	4.2

表 3.8-51 日本维纶长丝 FWB 5501 的性能指标

项目	单位	性能
线密度	dtex	2000
长丝根数	根	1000
干态强度	cN/dtex	9.71
干态伸长率	%	6.6
干态模量	kN/mm²	25.3
湿态强度	cN/dtex	8.83
湿态伸长率	%	7.5
湿态模量	kN/mm²	11.48
干热收缩率（160℃，30 min）	%	0.6
湿热收缩率（100℃，30 min）	%	3.0
高温时（120℃）		
绝干强度	cN/dtex	7.42
绝干伸长率	%	8.0
绝干模量	kN/mm²	9.76

4.3.5 聚乙烯醇水溶纤维

聚乙烯醇水溶纤维可采用普通湿法、湿法凝胶和干法等多种纺丝方法获得，并可以生产长丝、毛条或短纤。采用普通湿法生产的聚乙烯醇水溶纤维的性能指标和生产单位见表 3.8-52~表 3.8-54。

表 3.8-52 聚乙烯醇水溶纤维的性能指标
(普通湿法、四川维尼纶厂生产)

项目	型号			
	S-8(W/F)纤维	S-9(W/F)纤维	SY-7纤维	SY-6纤维
	一等品	一等品	合格品	合格品
线密度偏差率/%	±10	±10		
长度/mm	M±2.5	M±2		
溶解温度/℃	75~85	90~97	70±5	65±5
干断裂强度/cN·dtex⁻¹ ≥	3.0	4.0		
卷曲数/（个/25 mm） ≥	3.5	3.5		
含油率/% ≥	0.15	0.25		
芒硝附着率/%			≤15	

表 3.8-53 聚乙烯醇水溶纤维的性能指标
(普通湿法、福建纺织化纤集团有限公司生产)[①]

序号	指标名称	单位	一等品	合格品
1	线密度偏差率	%	±6	±8
2	长度偏差率	%	±5	±6
3	干断裂强度	cN/dtex	3.8	≥3.8
4	干断裂伸长率	%	25±5	25±5
5	水中溶解温度	℃	93℃	93℃
6	水温 95℃时纤维不溶物含量	%	≤0.4	≤0.5
7	异状纤维	mg/100 g 纤维	≤12.0	≤20.0
8	卷曲数	个/25 mm	≥3.0	≥3.0

① 执行标准 Q/FHX 202.12—1996。

表 3.8-54　聚乙烯醇水溶牵切纱性能指标（四川维尼纶厂生产）

项　目	90 型			80 型		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
单纤线密度/dtex	(1±0.04) *M*	(1±0.06) *M*	(1±0.08) *M*	(1±0.06) *M*	(1±0.08) *M*	(1±0.10) *M*
纤维长度/mm	88±5.0	88±6.5	88±8.0	88±5.0	88±6.5	88±8.0
条重/g·m^{-1}	*N*±1.0	*N*±1.5	*N*±2.0	*Q*±1.0	*Q*±1.5	*Q*±2.0
溶解温度/℃　≤	100	100	100	85	85	85
干断裂强度/cN·dtex^{-1}≥	4.5	4.0	4.0			
并丝/（mg/100 g）≤	15	20	25	40	45	50
热水不溶物/%≤	0.08	0.10	0.12	0.08	0.1	0.12

注：*M*、*N*、*Q* 值视用户要求而定，其中 *M* 一般为 1.60dtex。

4.3.6　聚乙烯醇 K-Ⅱ纤维

聚乙烯醇 K-Ⅱ纤维是日本可乐丽公司采用有机溶剂湿法凝胶纺丝方法生产的水溶性纤维，其性能指标见表 3.8-55 和表 3.8-56。

表 3.8-55　K-Ⅱ SS 类短纤维的基本特性

项目	单位	SS-20	SS-40	SS-60	SS-80	常规短纤	强力短纤
纤维尺寸	mm	2~51	2~51	2~51	2~51	2~51	2~51
水溶解温度	℃	≤5	40	60	80	≥100	≥100
断裂强度	cN/dtex	3.53	3.53	4.42	7.06	3.53~5.74	6.00~8.83
断裂伸长率	%	28	23	20	10	12~26	9~17

表 3.8-56　兼有热压黏着性的 K-Ⅱ TAP 纤维的基本特性

品种	单位	SS-20	YAP-W50	YAP-W70	YAP-W90	YAP-E
规格	mm	2~51	2~51	2~51	2~51	2~51
水溶解温度	℃	≤5	≤5	≤5	70	不溶（≤100）
断裂强度	cN/dtex	3.53	3.53	3.53	7.06	9.71
断裂伸长率	%	28	20	25	12	7
热压着温度	℃	≤130	≤170	≤180	≤210	≤220

4.3.7　聚乙烯醇水溶长丝

聚乙烯醇水溶长丝由日本采用干法纺丝技术生产，其（Solvronf）规格指标和水溶温度见表 3.8-57。

表 3.8-57　Solvronf 水溶性复丝、单丝和短纤维规格及水溶温度

型号		规　格	水溶解温度/℃
复丝	SH	22.2dtex/8f、31.1dtex/9f	93~95
	SM	44.4dtex/8f、62dtex/12f	88~90
	SL	31.1dtex/9f、83.3dtex/25f、111dtex/30f、333dtex/50f、666dtex/100f、1000dtex/150f	55~65
	SX	55.6dtex/18f、111dtex/20f、333dtex/50f、666dtex/100f、1000dtex/150f	45~50
	SS	111dtex/30f、222dtex/60f	10~15
单丝	M	33dtex/1f、50dtex/1f	87~89
	H	33dtex/1f、50dtex/1f	52~54
	ML		
短纤维	SL	单丝线密度 2.2dtex、3.3dtex、6.7dtex	55~60
	SX	单丝线密度 3.3dtex、6.7dtex	45~50
	SS	单丝线密度 3.3dtex	10~15

4.3.8　造纸用聚乙烯醇纤维

造纸用聚乙烯醇纤维的规格较多，应用较广，其性能指标见表 3.8-58。

表 3.8-58　易溶和难溶造纸用聚乙烯醇水溶纤维的性质

性质	易溶 VP			难溶 VP	
	101	105-1	105-2	103	102
线密度/dtex	1.67	11.22	1.11	1.11	1.11
干断裂强度/cN·dtex^{-1}	4.42	3.00	3.00	6.18	6.18
干断裂伸长率/%	16	25	30	13	13
水中收缩率/%　20℃	20	30	40	1	1
50℃	35	40	45	1	2
水中最大收缩率/%	60	50	50	0	10
水溶液温度/℃	80	70	60	>100	99
标准湿含量/%	5	4	4	60	60
醛化度（摩尔分数）/%	0	0	0	27.5	0

四川维尼纶厂通过多年的研究，获得了各种规格的造纸用聚乙烯醇纤维，其性能见表 3.8-59。

表 3.8-59 造纸用聚乙烯醇纤维性能指标（四川维尼纶厂生产）

性能指标	聚乙烯醇不溶纤维	聚乙烯醇水溶纤维
纤维密度，$g \cdot cm^{-3}$	1.26～1.30	1.26～1.30
长度/mm	4，6	3，4，6
纤维含量/% ≥	80	—
单纤纤度/dtex	1.11	1.33～3.33
耐干热性/℃	—	210
水溶解温度/℃	—	60±5，70±5，80±5，90±5
耐酸性	10%盐酸、30%硫酸无影响	10%盐酸、30%硫酸无影响
耐碱性	50%氢氧化钠无影响	50%氢氧化钠无影响
耐候性、耐虫蛀、抗霉菌	良好	良好

5 应用

维纶具有强度高、耐磨、吸湿性好等优点，具有合成棉花之称，在纺织工业方面曾得到广泛应用。同时一些高性能、功能性聚乙烯醇纤维相继开发成功，并在增强塑料、增强橡胶、增强水泥及混凝土等方面得到更加广泛的应用。

5.1 在纺织业的应用

维纶棉型（1.54dtex×35 mm）、维纶中长纤维［（1.89～2.22）dtex×51 mm］、维纶毛型（3.33dtex×81 mm）及各种有色维纶，主要用于纯纺，或与棉、涤、黏胶等混纺。制成不同支数的混纺纱或纯维纶纱，用于衣料、毛巾、床单、窗帘等。维纶在衣着方面的应用见表 3.8-60。

维纶除用于服装以外，其棉型、中长纤维、毛型纤维纯纺，或与其他纤维混纺制成 20～60 支纱，织成帆布，用作防水帐篷、制鞋布、箱包布等，薄织物作为肥料、粮食等的包装袋；或作绳索、鱼网、帘子线、工业缝线等。维纶长丝（线密度为 267～1667dtex）作绳索、滤布、垫里、帘子线等。维纶的其他应用见表 3.8-61。

表 3.8-60 维纶在衣着方面的用途

纤维	纺纱方法	混纺	纱线种类支数	织物名称	用途
维纶短纤 1.56dtex×44 mm 无光	棉纺纱	维尼纶 100	20 23 30 34 40 50 60	斜纹织物，华达呢，平布	特殊作业服，衬里，兜布，被套，内衣
		维尼纶、黏胶纤维 混纺	30 40	缎纺织物，绒布	衬里，被面，睡衣，运动服，被套
		维尼纶、涤纶、黏胶纤维 混纺	30 40	平布，绒布斜纹织物	作业服，制服，内衣，运动服
维纶短纤 1.56dtex×35 mm 无光	棉纺纱	维尼纶、棉花 混纺	10 16 20 30 40	平布，斜纹布，缎纹织物，针织物，毛巾	运动衣裤，雨衣，风衣，运动服，上衣，手套
		维尼纶、涤纶、黏胶纤维 混纺	30 40	平布，绒布，斜纹布	汗衫，罩衣，作业服，工作服
原液着色维纶 1.67dtex×44 mm	棉纺纱和黏胶纤维纺纱	维尼纶 100	20 30	斜纹布，劳动布	儿童服，作业服，风衣
		维尼纶 黏胶纤维	30	缎纹布，劳动布	衬里
原液着色维纶 1.67dtex×35 mm	棉纺纱	维尼纶 棉花	30	缎纹织物	衬里
维纶短纤 1.89dtex×51 mm 2.22dtex×51 mm（原液着色）	棉纺纱型黏胶纤维纺纱	维尼纶 100	30 34	针织物	特殊作业服，内衣
		维尼纶 黏胶纤维	40	府绸	作业服，工作服
缩苯甲醛化 3.33dtex×89 mm（原液着色）	梳毛纺纱	维尼纶 短纤维	30 60	斜纹织物	作业服
		维尼纶 黏胶纤维	30 48 60	华达呢，编织斜纹布	学生服，工作服，妇女服装，童装

续表 3.8-60

纤维	纺纱方法	混纺	纱线支数	织物名称	用途
缩苯甲醛化 3.33dtex×89 mm (原液着色)	梳毛纺纱	维尼纶 醋酯纤维 黏胶纤维	用途不同， 支数各异	编织斜纹布	妇女服装，儿童服装
维尼纶，纤维素纤维缩苯甲醛化3.3dtex、5.6dtex、7.8dtex、13.3dtex、15.6dtex	维尼纶 100%，或与其他纤维混纺，长纤维纺纱为主		用途不同， 支数各异		毛毯，褥子，被套
长丝	与维尼纶纱合股，交织		240　250	花边布加捻丝	花边布，门帘，刺绣线
水溶性长丝	100%聚乙烯醇纤维或与其他纤维交织		30　45 300　450 675		经化学处理，可作花边衬底、特殊编织物、衬里

表 3.8-61　维纶的其他用途

纤维规格	纺纱形式	纱线种类	纱线支数	织物名称	用途
维纶短纤 1.56dtex×44mm 有光	棉纺纱短纤维纺纱	维尼纶 100%	20　23 30　34 40　60	平布，麻袋、包装袋织物，斜纹，帆布	肥料袋，制鞋布，帐篷布，背包，雨衣，防雨苫布
纤维		维尼纶 短纤维 }混纺	20　30 40	斜纹	制鞋布
维纶短纤 1.56dtex×35 mm	棉纺纱	维尼纶 短纤维 }混纺	16　20 30	麻袋布，斜纹	背包，包装袋，传送带布，建筑材料
维纶短纤 1.56dtex×57 mm 1.67dtex×44 mm	棉纺纱、短纤维纺纱	维尼纶 100%	20　30	平布	农业用，土木建材用
缩苯甲醛化 6.67dtex×89mm (原液着色)	毛纺纱	维尼纶 100%	36	绒布	沙发套
维纶 1.1dtex，丝束 2.2dtex	牵切纺	维尼纶 100%	5　10 16　20 22　30 34	绳索，丝帆布鱼网，帘子布	船舶绳索，鱼网，运输、建筑用，汽车篷，消防水龙带，雨衣，衬底布，滤布，缝纫线，轮胎、传送带帘子线
长丝	—	维尼纶 100%	240dtex 250dtex 500dtex 1000dtex 1200dtex 1500dtex	厚的织物，帘布，绳索，鱼网	帆篷，提包鞋布，过滤布，船舶用绳索，轮胎帘子线，传送带帘子线，鱼网
聚乙烯醇纤维 (造纸用)	—	聚乙烯醇纤维 100%		非织造布（湿）	滤布，建材，瓷砖，衬底用纸，绝缘材料
		聚乙烯醇纤维，短纤维		非织造布（湿）	填充板，装饰板
		聚乙烯醇纤维，短纤维，纸浆		非织造布（湿）	窗户纸，装饰纸
		聚乙烯醇纤维，纸浆		非织造布（湿）	纸，纸板

聚乙烯醇通过化学或物理方法可以获得不同功能的纤维，如阻燃、灭菌、离子交换、蓄热保温等纤维。其中阻燃维纶开发较早，应用较广。阻燃维纶主要用于室内装饰用品，如窗帘、壁布、地毯、椅子套等；用作床上用品，如毯子、床单、床罩布等；用作衣料，如妇女、儿童、老年衣服，工作服等；还可作为阻燃无纺布糊墙纸等。在公共场所方面用于飞机、火车、汽车、轮船用装饰布及篷盖帆布；宾馆、剧院、银行、养老院、幼儿园等的窗帘。维氯纶的特性及用途见表 3.8-62。

CY-841 阻燃维纶具有强度高、阻燃性能好、燃烧时无

表 3.8-62 维氯纶的特性及用途

商标	特性	用途
标准品 H 型	高度难燃品	窗帘、墙布、床上用品、一般衣料、工作服、工业用布、滤布
F 型	普通难燃品	地毯、床上用品
特殊品 N	沸水中部分溶解，但并不失去纤维形状	非织造布、造纸

熔滴等优点。主要用于飞机、火车、轮船、汽车防水篷盖布、炼钢工人防护服等。

功能性陶瓷维纶是兼有一种或多种功能的纤维，如导电纤维、蓄热保温纤维、抗菌防臭纤维、防紫外线纤维等。该纤维手感好，在夏天太阳光下穿着此类服装比普通纤维制成的衣服凉爽。抗菌、防臭织物可作鞋衬里布、袜子等。蓄热保暖织物可用作内衣、鞋、袜等。

5.2 在其他产业方面的应用

聚乙烯醇水溶纤维不但用于纺织工业，在其他产业部门也有不少应用。高性能纤维主要用于建筑业、养殖业、农业、国防等领域。

5.2.1 聚乙烯醇高强高模纤维的应用

聚乙烯醇超高强高模纤维（强度 18 cN/dtex 以上）作为防弹复合材料。研究发现，在冲击过程中聚乙烯醇超高强高模纤维的总损耗功优于芳纶，因此超高强高模聚乙烯醇纤维可以部分代替芳纶制备防弹材料、增强塑料、增强橡胶等。

聚乙烯醇高强高模纤维（强度 10 cN/dtex 以上）耐酸碱性、耐紫外线，与水泥粘接性好，强度比石棉高得多，只需加入石棉质量的 1/3～1/7 即能达到石棉增强水泥的同等效果。加之石棉矿藏局限在少数几个国家，资源缺乏，石棉价格不断上涨。同时医学界已确认石棉粉尘对人体有害，会引起石棉肺和癌症等问题。因此世界上许多国家，特别是欧美等发达国家都在采取积极措施，限制或禁止使用石棉制品，寻找石棉代用纤维。日本从 20 世纪 70 年代中期开始研究聚乙烯醇高强高模纤维增强混凝土和水泥制品，到 80 年代已经有了相当成熟的技术。聚乙烯醇纤维作为石棉代用品已进入实用化阶段，据报道世界每年要消耗 300 多万吨石棉，如果聚乙烯醇纤维全部取代石棉生产新型水泥制品，按 1 份聚乙烯醇纤维取代 6 份石棉计算，则全世界每年要消耗大量的高强高模聚乙烯醇纤维。聚乙烯醇纤维增强混凝土能有效阻止和控制砂浆混凝土龟裂，使抗裂强度大大提高。同时也提高了抗渗性能、抗冲击强度、耐磨性、抗折性、抗震性和抗冻性等。还可用于路面施工、建筑物内外墙抹灰和装饰、砂浆和混凝土构件、水坝、蓄水池、飞机跑道、停车坪等。混凝土中纤维加入量约为 $0.9kg/m^3$ 即具有良好的增强效果和抗渗透性能。

5.2.2 聚乙烯醇水溶纤维的应用

聚乙烯醇水溶性纤维是目前世界上唯一产业化的水溶性纤维，用途广泛，中国和日本聚乙烯醇水溶纤维除在国内市场有大量应用以外，还大量出口到其他国家。聚乙烯醇水溶纤维由于水溶温度不同，用途也不同。主要用于复合纱、造纸、无纺布、绣花底布、绳索、膨体纱、花式纱等。

聚乙烯醇水溶纤维目前最大的用途是与羊毛、麻、棉混纺生产复合纱。其工艺过程是将 10%～20%的聚乙烯醇水溶纤维与羊毛混纺和织造，然后在染色、整理阶段将聚乙烯醇水溶纤维溶除，形成中空纱，使毛织物轻量化、柔软化，更具蓬松性、保暖性和良好的手感。另外由于聚乙烯醇水溶纤维的加入，纺纱时断头率减少，可纺性提高，织物的质量相应提高。与棉纤维混纺，聚乙烯醇水溶纤维起到浆料的作用，形成无捻纱，使织物更加蓬松和柔软，生产无捻毛巾等。

聚乙烯醇水溶纤维的第二大用途是造纸。当聚乙烯醇水溶纤维与其他纤维打浆造纸时，难溶或其他纤维作成主体骨架材料，易溶纤维起黏合作用。由此方法生产的纸张强度高、化学稳定性好，具有抗菌和抗日光的特性。这种纸张主要用作面巾纸、卫生纸、手巾纸、墙纸、钞票纸、机密文件纸、镜头纸等。用难溶和易溶聚乙烯醇纤维制得的全聚乙烯醇纤维纸还可用作书皮、地板背衬和电池隔板等。

聚乙烯醇水溶性纤维的第三大用途是生产非织造布。聚乙烯醇水溶纤维非织造布轻而柔软，除可作刺绣基布以外，还可作农药等的复合包装材料、一次性床单、一次性手术衣、核电站工作人员工作服等。除此之外聚乙烯醇水溶纤维还可用作膨体纱、花式纱等。

5.2.3 聚乙烯醇功能纤维的应用

1）离子交换纤维　聚乙烯醇纤维经改性可使其具有离子交换能力，这种纤维的耐热性和化学稳定性优于其他离子交换树脂，是一种很有前途的离子交换纤维。离子交换纤维主要用于难分离的混合物，如稀土类金属的分离。稀土类金属由 17 种化学性质相类似的元素组成，是典型的难分离物质，如用离子交换纤维处理 $GdCl_3$ 和 $SmCl_3$ 的混合物，结果非常理想，纯 Sm 和纯 Gd 的收率分别达到 85%和 31%。混合氨基酸也属于难分离物质之列，用离子交换纤维对碱性氨基酸（如赖氨酸、谷氨酸、精氨酸）进行快速分离，同样得到了很好的分离效果。原子能发电使用的冷却水中含有离子和非离子性杂质，可以在过滤元件之前用离子交换纤维处理这类含离子的稀溶液。

此外，离子交换纤维还可用来回收海水中的锂和铀。聚乙烯醇离子交换纤维用药物处理引入生物活性基，得到的生物活性即含酶纤维可用作绷带和抗感染缝合线等。

2）中空纤维膜　由聚乙烯醇制成的中空纤维型透析膜和超精密过滤膜的用途之一是在人造纤维生产中，采用透析法从含约 20%的氢氧化钠和约 2.5%的半纤维素废液中回收氢氧化钠。还可以用来分离除去缩多氨酸、氨基酸、酶、抗生素和激素中的 NaCl、$CaCl_2$ 或 Na_2SO_4 等。

如用聚乙烯醇中空纤维膜透析含葡萄糖淀粉酶 5 万单位的溶液回收酶，酶的回收率达到 95%，硫酸铵的去除率为 98%。

日本可乐丽公司生产三种超细聚乙烯醇中空纤维膜，即 SF-101、SF-301 和 SF-401。该中空纤维膜的主要用途有：除去软饮料和天然糖浆中的细菌、酵母、悬浮固体物、胶状氢氧化铁和微粒物；生产消毒无尘水、液体药物和天然酶溶液；用于净化软水和分离废水中的胶状金属、炭粒子和颜料等；用于海水和反渗透废水的预处理及核电站含放射性元素的废水处理；在医学上用于血透析、血过滤、血浆分离和血浆分级。

3）聚乙烯醇超细纤维　将刀豆 β-半乳糖苷酶固定在载有不同离子基团的阳离子交换剂、直径为 1 μm 或小于 1 μm、表面积较活性炭大 10%～15%的聚乙烯醇超细纤维（SFF）上，发现磺化超细聚乙烯醇纤维（S-SFF）对这种酶的静电吸附能力很强，优于胺化和载有阳离子交换剂的聚乙烯醇超细纤维。同时还发现，戊戌二醛处理后，S-SFF-β-半乳糖苷酶络合物（SGC）的活性期比未经处理的时间长。S-SFF 是固定刀豆 β-半乳糖苷酶的优良载体。

聚乙烯醇超细纤维还具有固定微生物和细胞的作用，动物细胞固定在其表面上，用来提高其繁殖力和微生物的充填密度。胺化聚乙烯醇超细纤维（SFF）较磺化超细纤维能固定更多的面包酵母。将固定有面包酵母的 SFF 浸渍在葡萄糖

溶液中，酵母细胞繁殖很快，再将酵母-SFF 复合体装入玻璃柱，使葡萄糖连续转变成乙醇。用聚乙烯醇超细纤维（SFF）制成的滤纸状小型酶反应器非常有效，可以获得高空间速度和高反应效率。

纵观聚乙烯醇纤维发展历史悠久，纺丝新技术新工艺不断创新与完善，产品不断推陈出新，随着社会的发展和科学进步，将有更多的新型聚乙烯醇纤维满足市场的需要。

编写：叶光斗（四川大学）

第9章 聚氯乙烯纤维

1 聚氯乙烯的性能

1.1 聚氯乙烯的基本性质

聚氯乙烯英文名为 polyvinyl chloride，简称 PVC。其单体名为氯乙烯 vinyl chloride，简称 VC。聚氯乙烯是热塑性聚合物，结晶度为 5% ~ 10%。其熔点为 175℃，平均聚合度在 350 ~ 8 000 之间。一般 PVC 树脂的密度为 1.35 ~ 1.45 g/cm^3，表观密度为 0.4 ~ 0.65 g/cm^3，比热容为 1.045 ~ 1.463J/（g·℃），热导率为 2.1 kW/（m·K），折射率 $n_D^{20}=1.544$。

聚氯乙烯在含有 β-萘胺的硫酸溶液存在下溶解于吡啶中，会产生有色化合物，特别是当介质的 pH 值由酸性变成碱性时，溶液的颜色会由玫瑰色变为黄色。这一反应常用于鉴定聚氯乙烯的特性反应。聚氯乙烯在 85℃下为玻璃态，85 ~ 175℃为黏弹态，175 ~ 190℃为熔融态，190 ~ 200℃为黏流态。其脆化点为 -60 ~ -50℃，软化点为 75 ~ 85℃，100℃以上分解，180℃以上快速分解，200℃以上剧烈分解变黑。聚氯乙烯有阻燃性能，PVC 在火焰上能燃烧，放出 HCl、CO、苯等低分子量化合物，离火自熄。聚氯乙烯有很强的阻电性能，耐电击穿，可用于 10 kV 以下的电缆。在光照和氧作用下聚氯乙烯中的 HCl 易分解形成大量的共轭双键，造成产品质变，出现颜色变深现象。聚氯乙烯还有良好的耐溶剂性，对水、酒精、汽油等有稳定不溶的特性。除此之外聚氯乙烯还有耐磨、抗化学腐蚀、对气体、水气低渗透性好、隔热消声、消震等特点。

1.2 聚氯乙烯的其他性能

1）聚氯乙烯的热性能　聚氯乙烯的热性能如导热性、比热容、透热性、无定形区聚合物的热松弛等都与半结晶性聚合物（聚酯、聚酰胺、聚丙烯等）不同。聚氯乙烯的这些性能都处于很低的水平，并且这些性能对纤维结构参数的依赖性很小。由于聚氯乙烯纤维的应用一般都处于无定形态，所以其导热性不会像半结晶聚合物那样随拉伸比和取向度的增加而增加。聚氯乙烯的比热容很小，导致聚氯乙烯的导热性很差，热松弛时间长，这也就是为何聚氯乙烯服饰在穿着时有热的感觉的缘故。聚氯乙烯纤维物理性能见图 3.9-1。

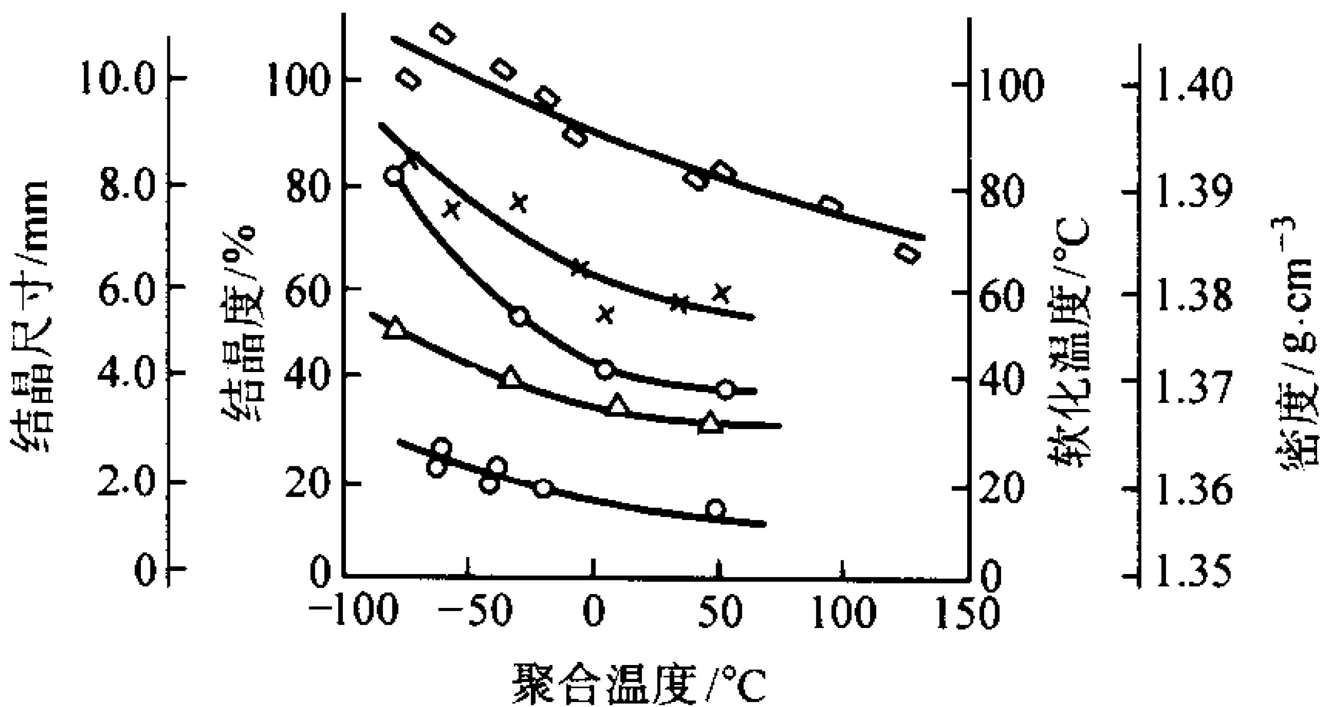


图 3.9-1　聚合物温度对聚氯乙烯纤维物理性能的影响
结晶度；× 密度；□ 软化温度；△ 拉伸 2 倍纤维的结晶尺寸；● 拉伸 8 倍纤维的结晶尺寸

2）聚氯乙烯的力学性能　聚氯乙烯纤维主要为无定形态，所以聚氯乙烯纤维的弹性模量就很小。当这一特性同时配合其密度高的特点就使聚氯乙烯纤维织物的吸声效果特别好。

3）聚氯乙烯的介电性　聚氯乙烯大分子结构具有不对称性，所以具有很强的偶极矩，这就使聚氯乙烯纤维具有介电性。因此，聚氯乙烯织物特别适于高频热熔接和热定形。

4）聚氯乙烯的光老化性　光老化和光分解是聚氯乙烯纤维在使用中遇到的最大的问题之一。一般在光照条件下，织物会吸收光能量，当达到临界点后大分子氧化裂解脱去氯化氢分子。由于该反应是按链式反应机理进行的，因此在有氯化氢存在的条件下能加速反应。一般波长在 200.0 ~ 400.0 nm 的紫外线对反应影响最大。解聚反应在 20 ~ 30 天后逐渐停止，大分子开始产生交联作用，这使纤维的溶解度变小，纤维的疲劳度和强度也随之降低。

5）聚氯乙烯的染色性　聚氯乙烯的染色性较差。除分散性染料、金属媒染染料等少数几种染料外，一般常用的染料均不能在聚氯乙烯上着色。所以生产中以原液着色为主。

6）聚氯乙烯的溶解性　聚氯乙烯很难溶于一般的溶剂中，它的不良溶解性是阻碍聚氯乙烯纤维发展的重要原因之一。可用于纺丝的聚氯乙烯由于聚合度较大，所以不能溶于丙酮，只能在其中溶胀。当然较大聚合度的聚氯乙烯可溶解于二氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、环己酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、环氧丙烷，以及环氧氯丙烷等溶剂。此外它还可溶解于二硫化碳和丙酮、苯和丙酮、二硫化碳和甲乙酮等有机物组成的混合溶剂。

聚氯乙烯的溶解性能见表 3.9-1。

表 3.9-1　聚氯乙烯的可溶性 μ 值

溶剂名称	测定温度		溶剂名称	测定温度	
	53℃	76℃		53℃	76℃
磷酸三丁酯	-0.65	-0.53	己二酸二己酯	0.19	0.23
磷酸二丁酯	-0.04	-0.01	己二酸二甲酯	0.35	0.36
磷酸二己酯	-0.13	-0.09	醋酸丁酯	0.40	0.41
磷酸三己酯	0.13	0.15	硝基苯	0.29	0.29
邻苯二辛酯	0.01	0.03	氯苯	0.53	0.50
邻苯二乙酯	0.42	0.40	苯	—	0.77
邻苯二甲酯	0.56	0.53	二氯乙烷	0.46	0.43
邻苯二月桂酯	1.75	1.41	丙酮	0.60	—
癸二酸二己酯	0.17	0.18	丁醇	1.74	1.58
癸二酸二戊酯	0.24	0.24	苯甲醚	0.515	0.49
癸二酸二甲酯	0.34	0.34	辛醚	2.6	2.8

注：μ 为溶剂溶解的参数，$\mu<0.3$ 为良溶剂；$\mu=0.3\sim0.55$ 为不良溶剂；$\mu>0.55$ 不溶。

表 3.9-2　聚氯乙烯在部分混合溶剂中的溶胀度 Q

溶剂 Ⅰ	溶剂 Ⅱ	溶胀度 Q
氯甲烷	氯仿	7.77
氯甲烷	二氯乙烷	12.4
氯甲烷	丙酮	3.11
氯甲烷	苯	3.27
氯甲烷	甲苯	3.67

续表 3.9-2

溶剂Ⅰ	溶剂Ⅱ	溶胀度 Q
氯甲烷	混合二甲苯	2.73
氯甲烷	甲乙酮	4.91
丙酮	苯	19.4
丙酮	甲苯	24.5
丙酮	混合二甲苯	22.6
丙酮	四氯化碳	16.6
丙酮	醋酸乙酯	6.03
丙酮	氯仿	3.94
甲乙酮	二氯乙烷	11.6
甲乙酮	三氯乙烷	7.13
甲乙酮	三氯乙烷	10.7
甲乙酮	苯	17
甲乙酮	甲苯	20.7
甲乙酮	混合二甲苯	19.6
甲乙酮	醋酸乙酯	9.56
甲乙酮	丙酮	11.8
苯	醋酸乙酯	6.06
苯	氯仿	2.38
甲苯	混合二甲苯	2.18
甲苯	苯	2.44
甲苯	醋酸乙酯	4.88
甲苯	氯仿	2.01
甲苯	四氯化碳	1.7
二氯乙烷	丙酮	8.55
二氯乙烷	醋酸乙酯	4.12
三氯乙烷	丙酮	12.1
三氯乙烷	醋酸乙酯	5.01
三氯乙烷	丙酮	5.56
三氯乙烷	醋酸乙酯	2.90

注：测定温度为25℃，两种溶剂的混合比例为1:1（质量分数）；当 $Q=10\sim30$ 时为不良溶剂；$Q<10$ 为非溶剂。

此外，还可通过共聚以增进其溶解性。例如85%氯乙烯和15%醋酸乙烯共聚物所得产物能够在丙酮中溶解。又如60%氯乙烯和40%丙烯腈共聚物也能溶于丙酮。这主要是由于分子链结构被改变使分子间作用力有所减弱。

2 聚氯乙烯纤维的品种及其制造工艺

2.1 聚氯乙烯纤维的生产工艺

聚氯乙烯纤维生产工艺一般有湿法和干法两类，一般以丙酮为捏和剂。

2.1.1 湿法纺丝生产工艺

湿法纺丝生产工艺流程如图3.9-2所示。

纤维级的聚氯乙烯树脂不能溶于丙酮，只可以在丙酮中溶胀，因此生产上用丙酮将聚氯乙烯浸渍至饱和溶胀。捏和时间为4.5~6 h，一般捏和时配制的浆液浓度越大、时间越长则稳定性越好，在此过程中可适当添加热稳定剂和着色剂。捏和完毕后将所得的高黏度冻胶体通过套管迅速加热使浆液黏度下降，但要求温度控制在85℃以下。温度过高会导致喷丝头中有气泡，使毛丝增加。由于丙酮常温下的沸点为56℃，所以在加热过程中也要同时加压。

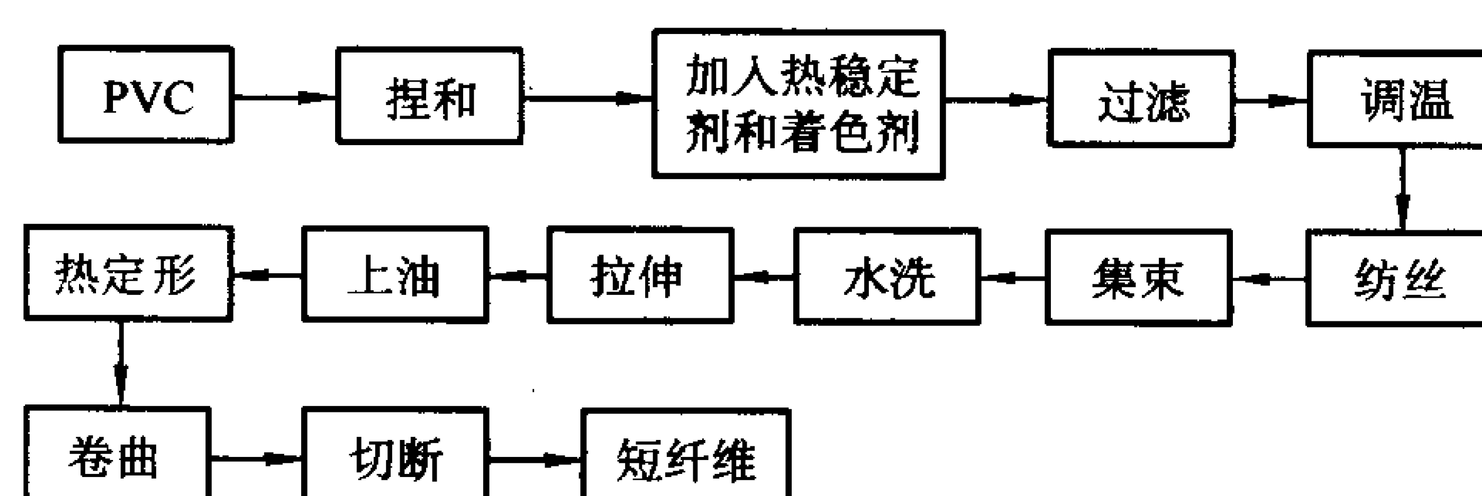


图 3.9-2 湿法纺丝生产工艺流程

氯纶的凝固浴为丙酮水溶液，丙酮含量控制在20%~22%，完成凝固浴后纤维经水洗再拉伸，再经过干燥、卷曲切断等过程后就成为了成品。

2.1.2 干法纺丝工艺

干法纺丝工艺流程如图3.9-3所示。

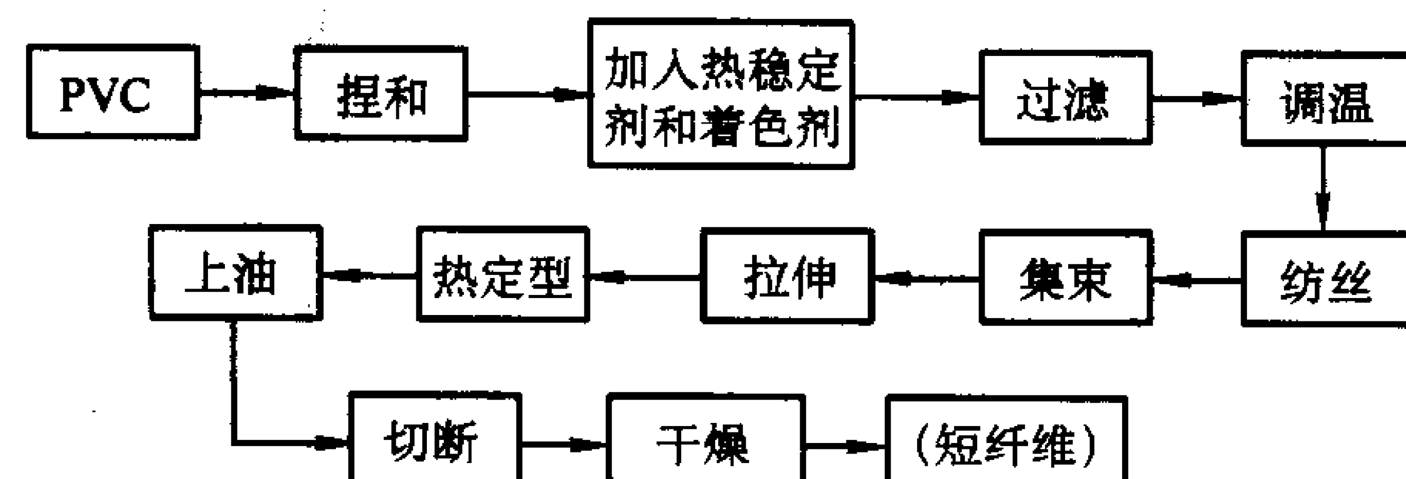


图 3.9-3 干法纺丝工艺流程

氯纶干法纺丝时套筒的温度为80~120℃。套筒长度随卷绕速度的增加而增加。借助套筒内的热空气使丙酮挥发，同时将原先的细流凝固成纤维，套筒内挥发的丙酮通过冷凝回收，以保证套筒内的丙酮含量小于爆炸极限（2.15%~13%，体积比）。

干法纺丝和湿法纺丝所得的初生纤维都需要进行拉伸以提高纤维的力学性能，一般拉伸4~5倍。如图3.9-4所示的拉伸一般分两段进行，拉伸介质是水，一般头道拉伸可完成总拉伸的40%~45%。

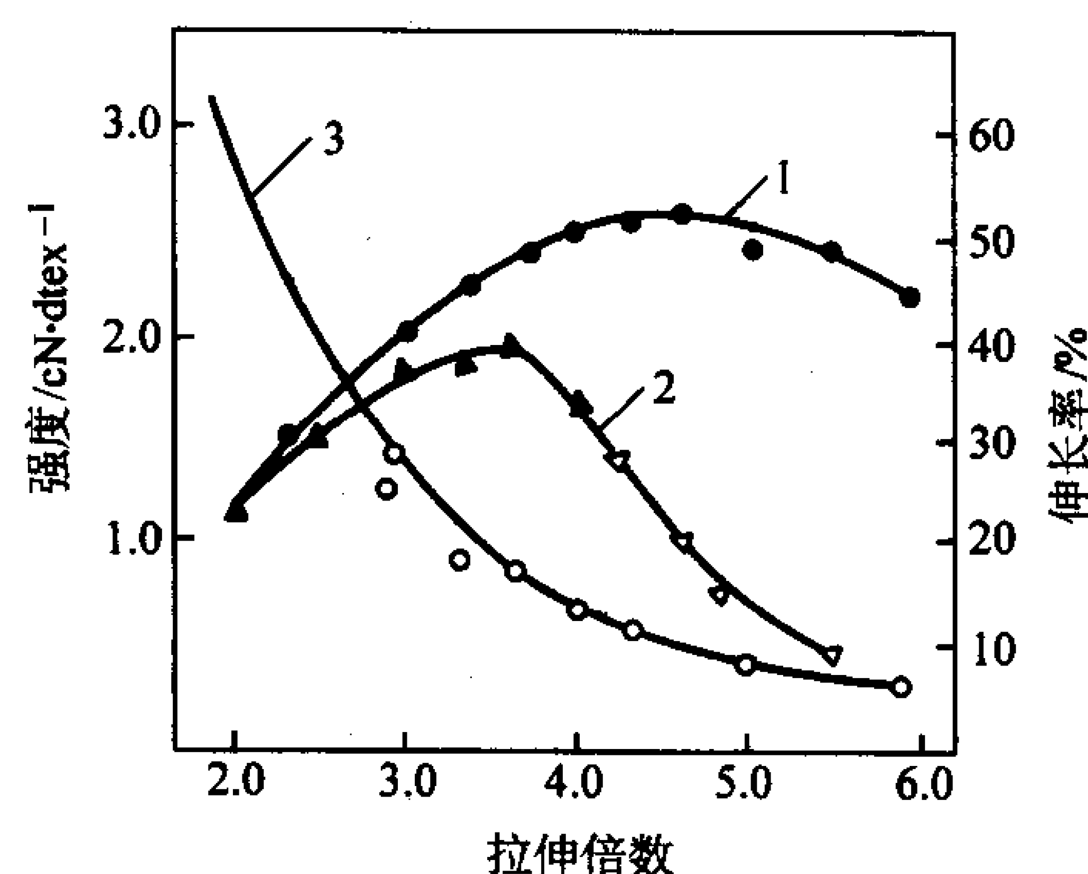


图 3.9-4 拉伸倍数对纤维伸长率的影响
1—干强度；2—打结强度；3—伸长率

德国BASF公司在生产聚氯乙烯纤维时使用四氢呋喃为溶剂，并采用漏斗形凝固浴槽的湿法纺丝工艺（见图3.9-5）。

纺丝原液中聚氯乙烯含量为15%，凝固浴为四氢呋喃的水溶液。初生纤维水洗后拉伸4倍，最后卷绕成筒，或切断为短纤维。

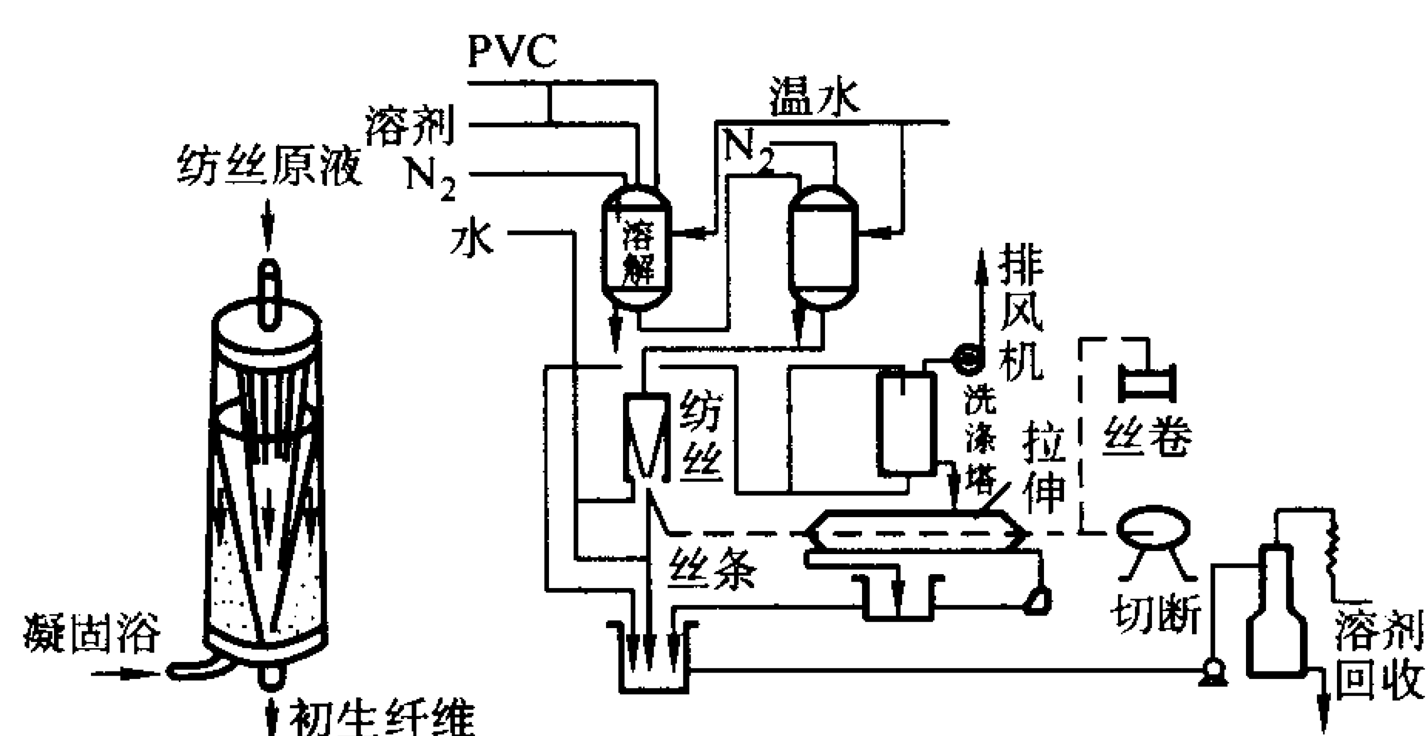


图 3.9-5　BASF 生产聚氯乙烯纤维工艺流程示意图

这种纤维的断面为近似圆形的不规则形状，成品氯含量为 53.1%，比聚氯乙烯的理论含量（56.8%）稍低。

法国罗迪阿塞塔公司和日本帝人公司生产聚氯乙烯纤维使用混合溶剂。罗迪阿塞塔公司采用丙酮和二硫化碳（1:1）为混合溶剂溶解聚氯乙烯，配成的纺丝原液浓度约为 30%。采用干法纺丝。初生纤维在 97.5℃的热水中拉伸 3.6 倍即为成品。其工艺流程和环形干法成形工艺如图 3.9-6 所示。

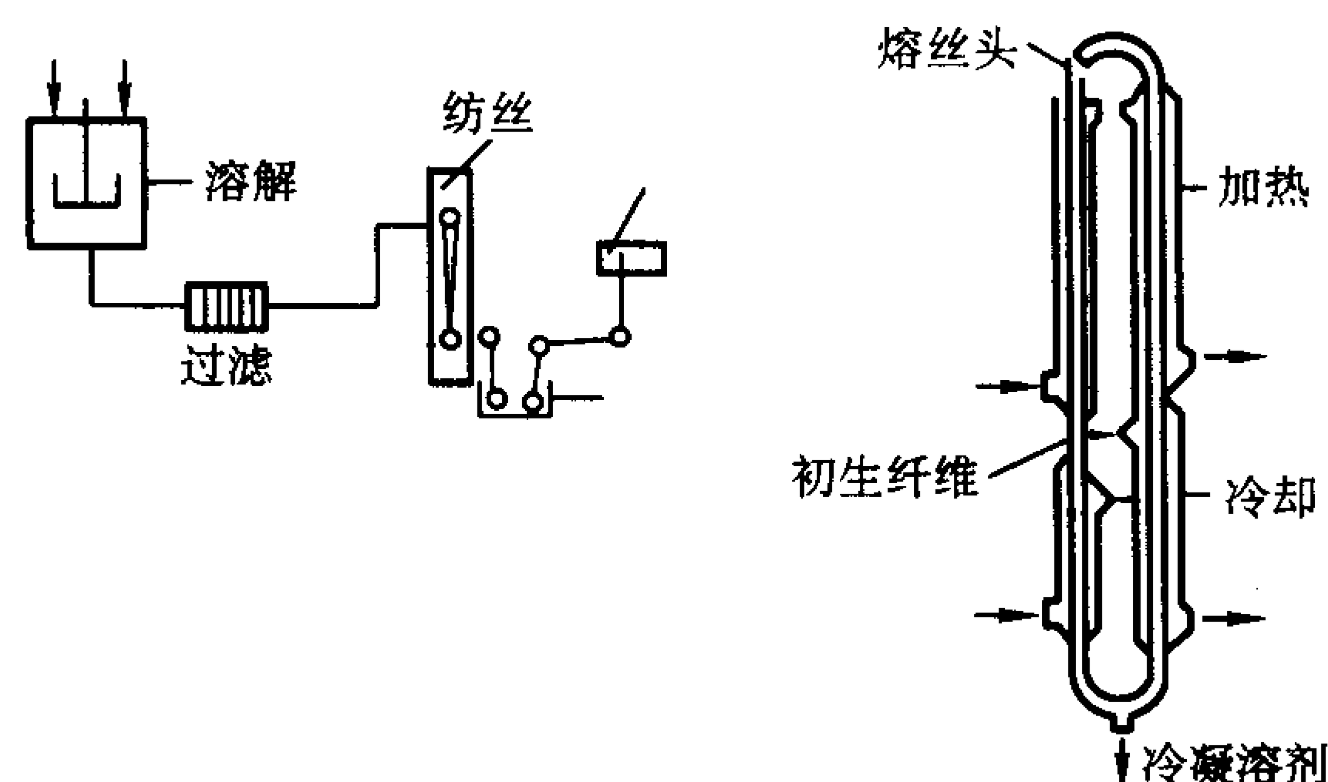


图 3.9-6　法国罗迪阿塞塔公司聚氯乙烯纤维工艺流程和环形干法成形工艺

日本帝人公司使用苯和丙酮（60:40，质量比）的混合液。不同的是帝人公司使用的聚氯乙烯树脂的聚合度稍高一些（约为 1400～1600），其工艺流程如图 3.9-7 所示。

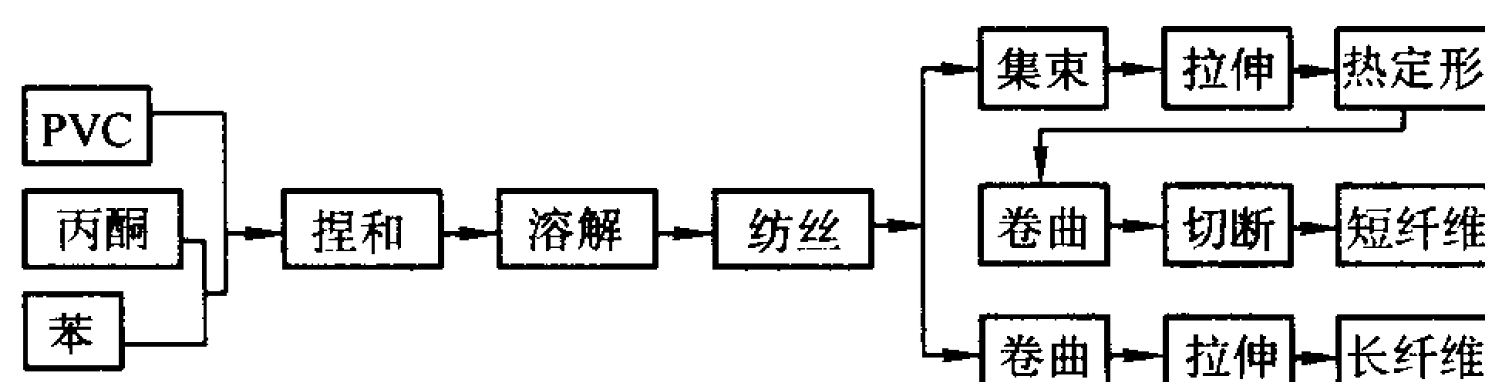


图 3.9-7　日本帝人公司生产氯纶工艺流程

聚氯乙烯除采用湿法和干法纺丝以外，还可采用热塑挤压法（图 3.9-8）制取较粗的鬃丝。为此，应先将聚氯乙烯树脂和增塑剂、稳定剂以及着色剂等均匀混合，而后加入螺杆挤压机分段加热，使物料升温到 200℃，使用螺杆挤出。从机头压出丝条，在水浴中凝固成形，再在沸水中拉伸 4～5 倍，最后热定形、干燥即得成品。

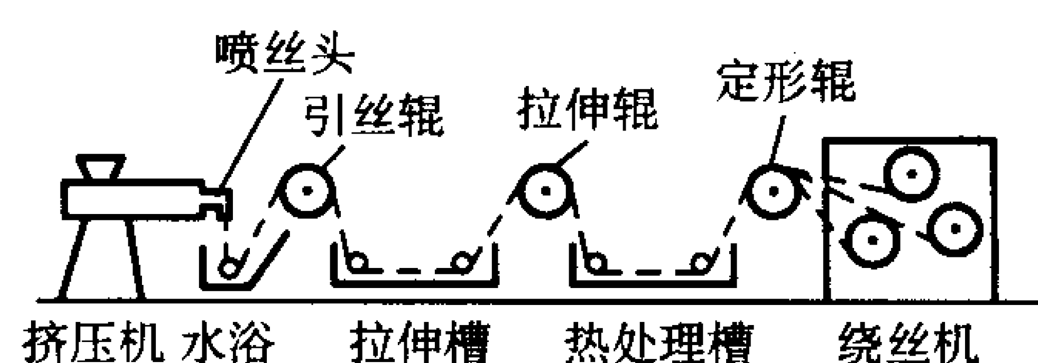
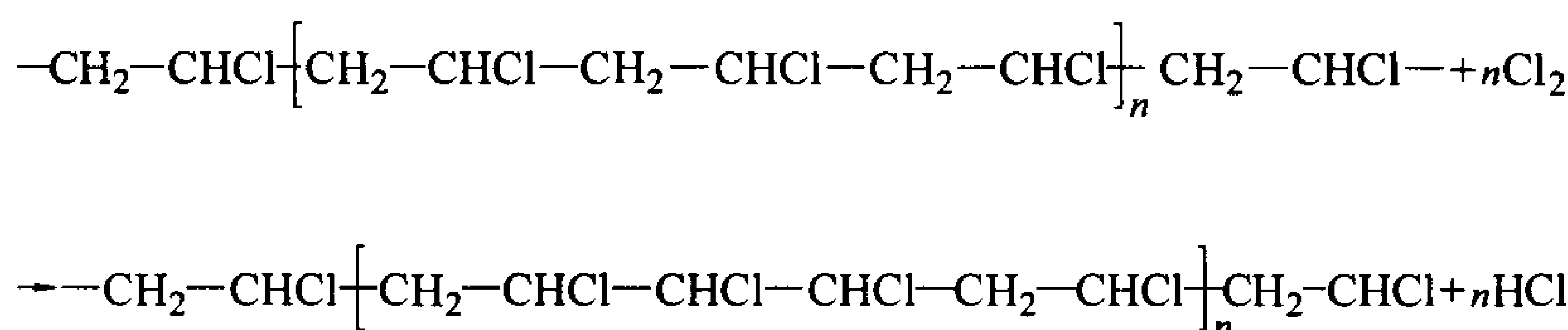


图 3.9-8　聚氯乙烯热塑挤出成形工艺流程图

2.2　氯化聚氯乙烯纤维

2.2.1　过氯乙烯的制造

为解决聚氯乙烯在一般溶剂中的不良溶解性，方法之一就是使其补充氯化。工业中采取均匀氯化的方法，反应式如下。



$$-CH_2-CHCl-[CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl]_n-CH_2-CHCl-+nCl_2$$

$$\longrightarrow -CH_2-CHCl-[CH_2-CHCl-CHCl-CHCl-CH_2-CHCl]_n-CH_2-CHCl+nHCl$$

这是一个取代反应，每补充一个氯原子，需析出一个氯化氢分子。在生产中氯含量最高可达 76%，但平均氯含量为 56.5%～64%，相当于每三个氯乙烯链节上补充一个氯原子。聚氯乙烯在四氯乙烷中氯化，然后在甲醇中析出；或者在氯苯溶液中氯化然后在水中沉淀。在氯化过程中产品纯度有特别重要的意义。溶剂必须无水，杂质含量要求小于 0.5%，同时铁杂质的含量必须小于 0.003%，否则会发生交联反应而形成不溶的凝胶，所以在生产过程中所有设备内必须衬铅。反应中产生的酸性物质可用通入氮气的方法导出然后制成盐酸，四氯乙烷和甲醇可在精馏塔内分离提纯然后循环利用。

2.2.2　过氯乙烯树脂性能及其对纤维性能的影响

聚氯乙烯补充氯化后，破坏了聚合物的规整性，因此可很好地溶于酮类和氯化的碳氢化合物及其他化合物中。表 3.9-3 列出了聚氯乙烯及其氯化产品的性质和计算值。

主要影响因素有氯的含量、平均分子量的大小及杂质的含量。在过氯乙烯中随着氯含量的增加其物理和化学性能都有所改变，当树脂中氯含量达到 63%～65%时聚合物在丙酮中溶解度最大而溶液黏度达到最小。这样就可以保证纺丝的工业要求。当然补充的氯原子需沿大分子链均匀取代，一般为三个氯乙烯链节有一个氯原子补充。如果不能均匀取代则会出现凝胶粒子，影响纺丝。

表 3.9-3　聚氯乙烯及其氯化产品的性质和计算值

指标	过氯乙烯	聚氯乙烯	聚偏二氯乙烯
按照—C—C—计算	145	165	141
按照—H—Cl—计算	4 180	6 580	12 310
纤维断裂强度/（cN/dtex）	1.60～2.21	2.12～2.76	1.33～1.66
软化温度/℃	110	120	140
在一般有机溶剂中的溶解度	能很好地溶于全部的氯化碳氢化合物以及酮类当中	加热可溶于氯化碳氢化合物中，在酮类中强烈溶胀	不溶解
结晶度	无定形	无定形	结晶

聚合度对物理化学性质也有影响。一般每种聚合物都有最小聚合度，随着聚合度增加制品的断裂强度也增加。进一步增加分子量，断裂强度逐渐接近于恒定值。但当分子量很大时，溶液黏度会急剧增加，这时会导致纤维性能变差。研究表明过氯乙烯聚合度从420增加到1 150，纤维强度提升1.8倍；聚合度达到850后纤维伸长率最大值，其后有所降低，所以为得到令人满意的过氯乙烯纤维，过氯乙烯的平均聚合度约为900～1 000，同时要注意分子量分布。如果含有过多的低分子量组分则纤维的物理力学性能将变差。分子量范围也影响纤维质量，分子量分布窄的聚合物，所制得的纤维比分布宽的纤维具有较高的力学性能。支化度增加也会影响纤维质量。反应温度升高会导致过氯乙烯分解产生交联聚合物，使聚合物难溶于丙酮。

对过氯乙烯纤维指标有不良影响的还有杂质含量，例如氯苯在树脂中若有高于1%的残余便会降低纤维的强度。而如果混入含铁的杂质则分子很快会产生凝胶而影响纺丝。

过氯乙烯有较高的化学稳定性，所制成的薄膜可阻止大多数无机酸、碱和盐。过氯乙烯对细菌的腐烂作用有稳定性。同时还具有很高的憎水性，在20℃、相对湿度为95%时，过氯纶吸收水分不大于0.3%，所以过氯纶可以制成各种形式的网具。过氯乙烯具有良好的介电性能，在20℃时比电阻不小于1 016 Ω·cm。

过氯纶的主要缺点是它的热塑性。其树脂在95～105℃时开始软化，纤维软化在105～115℃，纤维长时间在100℃环境下会变脆变硬。

过氯乙烯纤维还可以与醋酸纤维、硝化纤维素混合制成新型纤维。

2.2.3 过氯乙烯纤维制备技术

1）纺丝溶液的制备　过氯乙烯大分子在稀溶液中为卷曲的线团状态。随着丙酮中聚合物浓度增加，大分子伸直，其活动性减少。大分子部分的伸直致使分子间相互作用强度增加和形成粗的缔合分子。溶液的黏度随着聚合物浓度增大而很快增加，黏度增加的程度决定于溶剂。研究表明，在过氯乙烯的丙酮溶液中加入各种醇类特别是水，其黏度会显著增加造成凝胶体。所以溶剂中首先要求含水量小于0.3%，否则聚合物不溶解。同时聚合度为900～1 000的聚合物的纺丝溶液浓度一般控制在24%～26%。稀释的过氯乙烯纺丝溶液会使纤维的强度、伸长率、弹性降低，脆性增强。

纺丝溶液纯度对纤维可纺性有很大的影响。未经过滤的溶液纺成的丝断裂长度为11.2 km；经一次过滤后断裂长度为12.4 km；两次过滤后断裂长度为13.8 km；三次过滤后为14.2 km；三次以上过滤对纤维的可纺性无太大影响。在制备纺丝溶液时要注意排除气泡，一般采用静置和抽真空方法以消除空气。

2）长丝成形　过氯纶纺长丝有湿法和干法两种方法。干法纺丝可将树脂溶于丙酮溶液中，浓度配比为33%～35%。溶液经过滤从喷丝孔喷出在夹套中蒸发丙酮，之后完成拉伸和卷绕。

湿法纺丝是将28%的树脂在丙酮含量为3%～5%的水（凝固浴）中挤出，然后拉伸。凝固浴必须是软水，否则会对导丝零件造成很大损伤。同时凝固浴温度应控制在30℃以下。否则会使纤维外层增厚导致纤维变脆，使纤维不均匀。无论干法和湿法只要调节一定的工艺参数其产品性能都是相近的。

2.2.4 拉伸热松弛过程

热松弛主要发生在干燥阶段，随着过氯纶中丙酮和水分蒸发，热松弛作用同时发生，这样就会造成黏结产生大量废品，对此一般采取分段干燥补充加热的方法以消除这类影响。但是这样会延长整个工艺的时间造成效率低下。所以最好的方法是在干燥前去除丙酮。

2.2.5 纤维的上油

过氯纶的憎水性以及较高的摩擦系数会使纤维上积聚强烈的静电荷，会使加工困难，导致断丝的发生。解决方法就是上油。上油可减少导丝零件的磨损，同时提高纤维表面的导电性。过氯纶纺丝上油可在加捻、络丝、纺丝时进行。一般在纺丝时可在纤维上加不大于0.3%的油剂，在加捻时为减少纤维和纺丝圈的摩擦可加入含矿物油成分的水乳液，在络丝时可加入含矿物油的非水乳油剂，这样可提高络丝速度，也不会在干燥时导致长丝从丝桶上滑脱而导致废品产生。

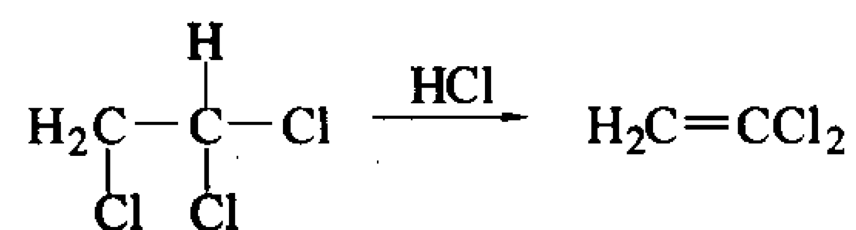
2.2.6 过氯乙烯短纤维的生产

短纤维的成形过程与长丝垂直纺丝流程有所不同，它是采用平面式流程进行的。纺丝溶液通过气压泵被送到纺丝泵中，溶液经过烛形滤器和喷丝头压入凝固浴水浴中，纤维在此产生凝固作用。在纺丝机的纺丝位上排有纺丝台，纺丝台上有喷丝孔，长丝由此喷出后在一定方向上的梳板上集合成一簇，然后进入洗涤浴中进行多段洗涤以除去丙酮溶液，同时完成拉伸，上油后长丝通过张力调节器被送入卷曲机，采用机械方法使纤维卷曲，再将其送入储存箱中，经过收集器到切断机上，裁切成规定的长度。在此过程中所用水浴的水必须为软水且循环使用，同时洗涤下来的丙酮也可被回收再利用。

在干燥过程中由于过氯纶纤维属于热塑性的，其收缩率取决于纤维中的丙酮含量和干燥条件，刚纺成的纤维含残余丙酮约4%～6%，在18～20℃环境中放置12 h丙酮基本蒸发完毕，而纤维会有1.5%～3.5%收缩，再将其置入70～75℃环境中加热烘干可再产生5%～7%的补充收缩。但是如果将初生纤维立即放入70～75℃下加热则收缩率会高达30%～35%，因此设计干燥器需考虑到这一特性。一般纤维在切断后就被送入干燥器履带上以均匀的速度向上传送，同时所受温度也逐渐升高。一般前段干燥温度从35～40℃逐渐升高到52～56℃以蒸发丙酮。后段干燥温度从60～65℃升高到70～75℃进行热松弛以固定卷曲程度。在干燥过程中要注意纤维在传送带上是否均匀分布，否则会影响受热均匀导致废品产生。

2.3 偏氯纶

偏氯纶是一种以偏二氯乙烯为主体，与氯乙烯和少量丙烯腈共聚得到的三元共聚物为原料制得的纤维，商品名为纱纶。共聚物的组成为：偏二氯乙烯85%，氯乙烯13%，丙烯腈2%。偏二氯乙烯一般由三氯乙烷脱氯化氢制得，而三氯乙烷可通过在二氯乙烷介质中连续氯化制取过氯乙烯时同时制取。



$$H_2C(Cl)-CH(Cl)-Cl \xrightarrow{HCl} H_2C=CCl_2$$

偏氯纶共聚物的相对分子质量约为20 000，由于该共聚物的溶解性比聚氯乙烯更差，且它的熔点高于分解温度，所以常采用热塑挤压法进行纺丝。挤压纺丝时的温度可取180℃。一般仅生产粗纤度的鬃丝，主要用于制作滤布、窗纱、防火帘、刷子等。其性能指标为：密度1.68～1.75 g/cm³；断裂强度2.12 cN/dtex；伸长率：1.5%～2.5%；回潮率小于0.1%；起始收缩温度100～110℃。

2.4 腈氯纶

腈氯纶是指含有40%～60%丙烯腈与60%～40%氯乙烯或偏二氯乙烯共聚而成。可用丙酮或乙腈为溶剂配制成纺丝

原液，然后经过湿法或干法纺丝生成纤维。

为制成纤维级共聚物，一般采用乳液聚合法。由于丙烯腈反应速度高于氯乙烯，所以氯乙烯用量需高于产品实际组成中的含量，这样才能获得组分均匀的共聚物。一般在开始阶段丙烯腈含量与聚氯乙烯含量之比为7:93，在聚合过程中需逐渐加入丙烯腈使氯乙烯与丙烯腈单体比例达到82:18。这样聚合反应才能顺利完成。

该反应使用的引发剂属于氧化还原体系，如过硫酸钾-亚硫酸氢钠、亚硫酸钠-二氧化硫。乳化剂可采用有阳离子活性的助剂，如月桂醇、磺酸盐、十二烷基苯磺酸钠等。乳化剂可以改变介质的分散度，阻止聚合系统过早变稠。同时有助于聚合物分子量的增长。因此控制乳化剂用量就可以控制聚合物的分子量和聚合度。

腈氯纶纺丝可采用干法或湿法纺丝。干法纺丝一般用于制造长丝，溶剂为丙酮。纺丝原液浓度约为20%～25%，工艺流程如图3.9-9所示。

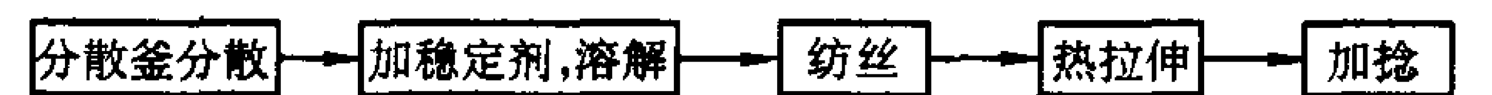


图3.9-9 干法纺丝工艺流程

所得纤维的断裂强度约为3.5～4.4 cN/dtex，伸长率约为10%～15%。

湿法纺丝的纺丝工艺与聚丙烯腈湿法纺丝相类似。工艺流程如图3.9-10所示。

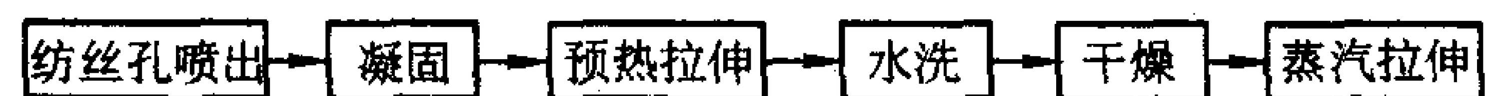


图3.9-10 湿法纺丝工艺流程

由于纤维为共聚物组成，因此破坏了大分子链的规整性，纤维的凝固能力下降，减少了急剧凝固可能造成的空洞，因此纤维的透明性能好，芯层粒状沉淀少。在湿法纺丝过程中随着凝固浴浓度降低，AN-VC共聚物分子链会急剧凝固形成皮层，皮层阻止水向丝条内扩散，同时阻止内部的丙酮向外扩散。随着凝固浴浓度的增加（浓度从40%增至60%以上），皮层会由致密转为均一，最终完全不产生皮层。当皮层完全消失，凝固浴中的沉淀剂会快速向纤维内部渗透，而纤维内部的丙酮也会向外扩散，这样会引起纤维内部的空洞数量的增加。

腈氯纶的性能介于聚丙烯腈和聚氯乙烯之间，具有质轻、保暖、耐候、耐化学药品性能好的特点，且具有一定的阻燃性能。以氯乙烯或偏二氯乙烯作为第二单体将阻燃元素（卤素）引入丙烯腈之中，使腈氯纶的LOI值达到28%～37%，从而起到阻燃作用。国外厂商生产的腈氯纶纤维见表3.9-6。腈氯纶纤维是我国生产的阻燃织物的主要纤维品种，可用于制造各种人造毛皮和绒毛织物，腈氯纶树脂还可制造电池隔板。

表3.9-4 部分腈氯纶纤维产品

名称	生产厂家	阻燃单体	聚合工艺	纺丝工艺	溶剂
开司米纶N	日本旭化成	VDC	沉淀	湿纺	硝酸
勒夫纶	日本钟纺	VDC	溶液	湿纺	DMF
恩夫拉	日本东丽	VDC	溶液	湿纺	DMSO
卡耐卡纶	日本钟渊	VC	沉淀	湿纺	丙酮
代纳尔	美国U.C.C.	VC	沉淀	湿纺	丙酮
奥纶FLR	美国杜邦	VDC	沉淀	干纺	DMA
蒂克纶	英国Courtaulds	VDC	沉淀	湿纺	丙酮
韦利克纶FR	意大利Snia Viscose	VDC	溶液	湿纺	DMF
德拉纶C	德国Bayer	VDC	沉淀	干纺	DMF
腈氯纶	中国抚顺阻燃腈纶厂	VDC	溶液	湿纺	DMF

注：DMA—二甲基乙酰胺；DMP—二甲基甲酰胺；DMSO—二甲基亚砜。

2.5 维氯纶

聚氯乙烯纤维的耐热性差（70℃即发黏收缩）、染色性差和带静电等缺点，近年来落后于其他合成纤维的发展。但它是合成纤维中价格最便宜、原料来源最充足、成本最低的品种。只要改进其耐热性及其他性能，还是很有发展前途的。许多国家从20世纪60年代起就开始发展改性聚氯乙烯纤维。

日本东洋化工公司采用乳液纺丝的方法将聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚氯乙烯和聚乙烯醇的接枝共聚物纺成纤维，称为SE纤维。这种纤维克服了聚氯乙烯纤维的耐热性差、染色性差和消耗溶剂的缺点，同时又兼具了聚氯乙烯良好的热塑性和弹性、聚乙烯醇的高强度和亲水性好的优点。之后日本兴人公司也开发了PVC/PVA混纺纤维大量外销。在我国该产品被称为维氯纶。

维氯纶具有优于氯纶的性能，见表3.9-5。维氯纶在沸水中的收缩率仅为2%～3%，在170～180℃时收缩率也只有5%。其吸水性可达5%，适于穿着，不易沾污，不褪色。维氯纶的截面形态不存在皮芯结构，而呈均匀的蚕茧形或肾形。其耐磨性高于聚丙烯腈，能经受2 000次以上的反复摩擦。由于维氯纶纤维中导人了亲水性的基团，而且由于是混抽纤维，晶粒较小，纤维结构较为疏松且无皮层，因此可采用常规方法染色，染色后色彩鲜艳。维氯纶的另一个特点是在燃烧时，不产生有毒的烟雾且阻燃效果优良。其极限氧指数为28～33。同时维氯纶还具有耐有机溶剂和耐酸性的特点。

表3.9-5 维氯纶和维纶、氯纶性能的比较

指标		普强氯纶	维氯纶	普强维纶
断裂强度/cN·dtex^{-1}	干态	1.77～2.31	2.67	3.36～5.49
	湿态	1.77～2.31	2.25	2.83～4.43
打结强度/cN·dtex^{-1}		1.59～2.21	1.28	2.21～3.54
断裂伸长率/%	干态	70～90	18.4	15～16
	湿态	70～90	19.0	16～27
回弹率3%伸长时/%		75～95	57～95	75～85
初始模量/GPa		1.961～2.941	2.941	2.941～8.333
相对密度		1.39	1.32	1.26～1.30
回潮率		0	3.2	4.5～5.0

维氯纶纤维采用乳液混合纺丝法纺丝。直接采用乳液态聚合物作为纺丝原液，这样就不需要溶剂，可省去一般熔融法、溶液法纺丝所必需的破乳、干燥、溶解、过滤等过程，简化了工艺、降低了成本。其生产流程是：以聚乙烯醇为分散介质，在引发剂和乳化剂存在下将聚氯乙烯进行乳液聚合，再加入聚乙烯醇为基质制成纺丝液。然后将纺丝液经喷丝头挤出到含有芒硝的凝固浴中，形成丝状物再经过热处理拉伸等过程将丝状物内原本不连续的聚合颗粒连续在一起。

在丝条中所含有的残余聚乙烯醇经缩醛化后留在丝内，成为丝的组成部分。维氯纶工艺流程如图 3.9-11 所示。

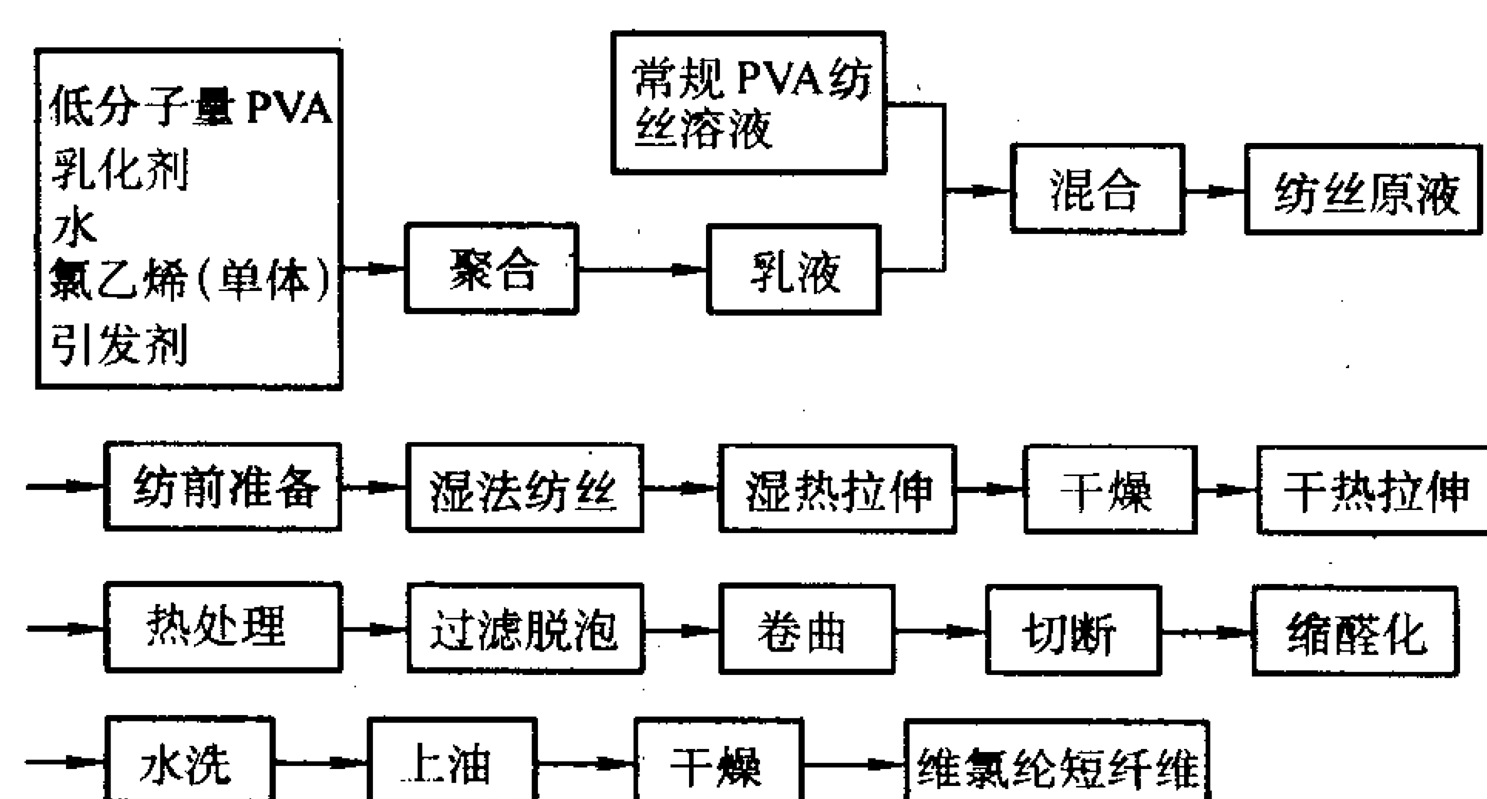


图 3.9-11　维氯纶工艺流程图

维氯纶的用途很广泛，在服用方面，它适于制作儿童睡衣、工作服等。因其染色性和热定形性、回弹性得到进一步改善，所以在服用方面得到了拓宽的可能。维氯纶也可作为阻燃织物，可用作窗帘、贴墙布、家具装饰物、床单、地毯、毛毯等。在工业方面可用于制作非织造布、模压织物、假发等。

2.6　共混改性纤维和添加助剂

2.6.1　聚氯乙烯与硝酸纤维素混合

从 20 世纪 60 年代起人们考虑通过在聚合物中加入两种或多种聚合物来改进合成纤维的某些特性。人们也同样考虑将此法用于聚氯乙烯的改性，以解决聚氯乙烯不可沸煮，不能熨烫，也不可常规染色等缺点。试验中发现，聚氯乙烯分子中极性原子的相互作用对经过氯化作用的聚氯乙烯的氯稳定性有很大的影响，聚合物链中的 Cl—C 键会减弱，所以如果加入各种聚合物可使 Cl…H 键合作用减弱即可强化 Cl—C 键。目前能与聚氯乙烯混合的合成聚合物有以下几种：聚 *N*-乙烯基咔唑、聚苊、聚丙烯腈。天然聚合物中能与聚氯乙烯混合的有醋酸纤维素、硝酸纤维素、丙烯腈-羟乙基纤维素。由于天然纤维素具有价格相对便宜，且能改进聚氯乙烯纤维热稳定性、染色性并能提高吸湿性的特点，所以很多工厂都制造与醋酸纤维素和硝酸纤维素共混的聚氯乙烯纤维。

2.6.2　生产工艺

在生产过程中先将氯含量为 62%～64%的聚氯乙烯粉末与氮含量为 8.5%～12.2%的硝酸纤维素充分接触，然后将其溶解在丙酮溶液中。但是该溶解体系会出现分层现象，如图 3.9-12 所示。一般分成三个相。

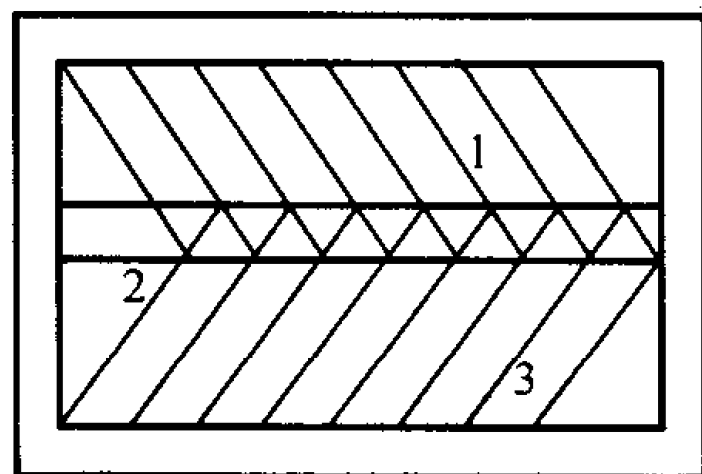


图 3.9-12　聚氯乙烯、硝酸纤维素溶解体系的分层现象
1—硝酸纤维素 + 丙酮；2—氯化聚氯乙烯 + 硝酸纤维素 + 丙酮；3—氯化聚氯乙烯 + 丙酮

可加入 0.1%吡啶抑制分层。溶液从喷丝头喷出，经过 20℃ 、丙酮含量为 5%～10%的凝固浴成形，然后在 90℃下洗涤，最后在 105℃左右拉伸 300%，经水洗、上油、烘干即可切断为短纤维。

纤维素的含量对纺丝有很大影响。随着纤维素含量的增加，丝条的可拉伸性急剧下降，当聚合物中纤维素含量为 35%～40%时纤维的可拉伸性能为零。由于纺丝液不均匀所以不能用于纺丝。但当硝酸纤维素含量超过 70%时，纤维最大拉伸值又超过 200%，可见超过非均匀区后，纺丝液又有了纺丝成形的条件。

2.6.3　改性后的特性变化

由于添加硝酸纤维素使氯化聚氯乙烯纤维的热稳定性提高，因此提高了染色能力，在工业上可以用一般方法进行染色。同时由于稳定性增强纤维的热收缩率也明显下降。当纤维素含量在 15%～20%之间时其收缩率与聚丙烯腈相似。但由于硝酸纤维素有较高的氮含量因此容易燃烧。当硝酸纤维素含量低于 20%时纤维仍是非燃性的。当纤维素含量达到 20%～35%时纤维在火焰中即可燃烧。当纤维素含量超过 35%时纤维易燃。

3　PVC 改性思路和新产品开发

3.1　PVC 常规改性思路

3.1.1　改性方法

PVC 具有许多优良的特性，如综合力学性能良好、耐燃性和耐化学药品性能优良。但也存在许多问题，PVC 热降解温度过低，在 100℃就会释放出 HCl，同时随着降解过程的进行，PVC 主链会形成不饱和键，致使聚合物变色和性能下降。PVC 分子链含有 C—Cl 键，是极性聚合物，所以它的亲水性和生物相容性都很差。PVC 改性的目的就是为了改善或克服上述缺点并进一步拓宽其使用领域。

聚氯乙烯改性方法很多，大致可分为两类，即化学改性和物理改性。

1）化学改性　化学改性是指通过化学反应使 PVC 结构发生改变以达到改性的目的。其途径可分为共聚合反应和大分子反应两类。共聚合反应是 PVC 的主要改性方法，通常分为无规共聚和接枝共聚两种。无规共聚还可分为二元共聚和多元共聚，所得共聚物兼有 VC 和改性单体的特性。接枝共聚可以用其他聚合物作主链，接上 VC 单体生成支链，也可将其他改性单体接到 PVC 主链上。无规共聚可以降低 PVC 的加工温度、改进加工性能，也可改进其耐热性。接枝共聚的主要目的是提高 PVC 的抗冲击性，将 VC 单体接到柔顺性较好的聚合物上，或在 PVC 上接上柔性单体。PVC 大分子改性有氯化和交联。PVC 经氯化后树脂的氯含量增加，从而热变形温度升高，在溶剂中的溶解能力提高。PVC 经一定程度的交联可提高耐热性和弹性，尤其可提高其在较高温度下的抗拉强度。

2）物理改性　物理改性不涉及 PVC 分子结构的改变，比化学改性更容易实施。填充、复合、共混是 PVC 物理改性最主要的方法。填充料可以是无机物、金属、气体等，可改进制品的硬度、刚性、耐热、阻燃等性能并可降低成本。复合常指在 PVC 材料中加入玻璃纤维等以提高 PVC 的耐热温度、耐化学药品性、抗蠕变性，一般用于工程塑料的改性。PVC 共混是指 PVC 与其他聚合物混合，常采用机械共混法或乳液、溶液共混沉淀法来实现。共混可以改善加工性能、提高冲击强度、改善耐热性，还可降低成本。因此应用范围非常广泛。共混的关键是相容性，所以采用适合的增溶剂非常关键。

3.2　PVC 稳定性改性技术

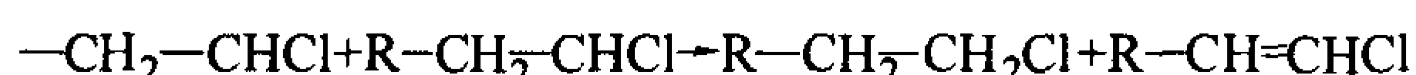
由于 PVC 为低结晶度高聚物，其玻璃化温度为 80～90℃，塑化温度为 130～150℃，因此在加工过程中很容易出现降解现象。因此在反应过程中加入性能优良的稳定剂对产品生产是十分关键的。

3.2.1　聚氯乙烯结构与热降解性

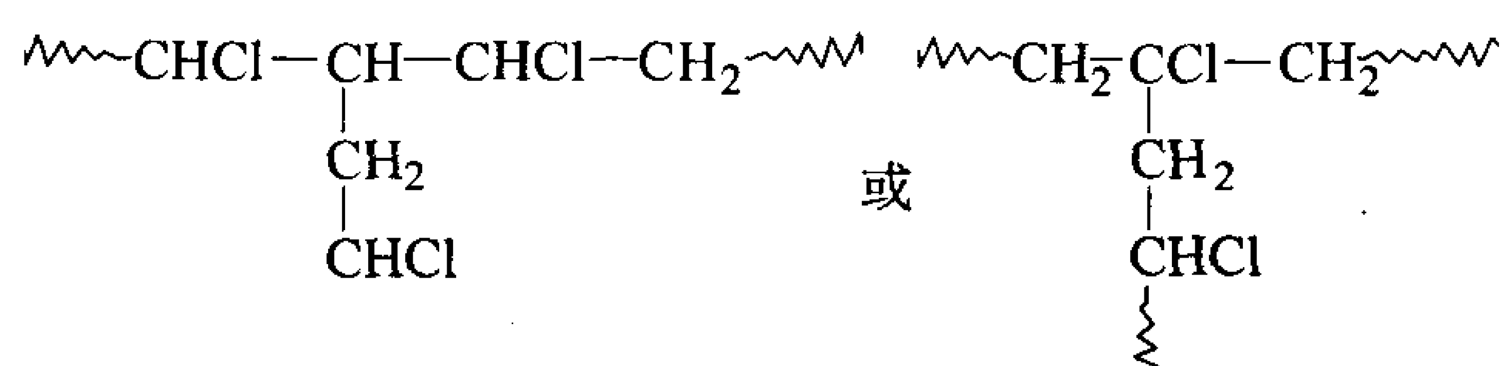
PVC分子链的基本结构是头－尾相连，然而由于聚合过程中发生副反应，就会使聚合物结构出现缺陷。例如当两个增长的大分子自由基通过偶合终止时，聚合物链节处就会出现偶合点，而在此处就存在 α、β－双氯结构，即头－头或头－尾结构。

除此之外由于链终止，以及单体聚合物、引发剂、溶剂或其他成分存在造成链转移或者是不饱和链或者大分子链支化都可能使聚合物产生缺陷，导致降解。

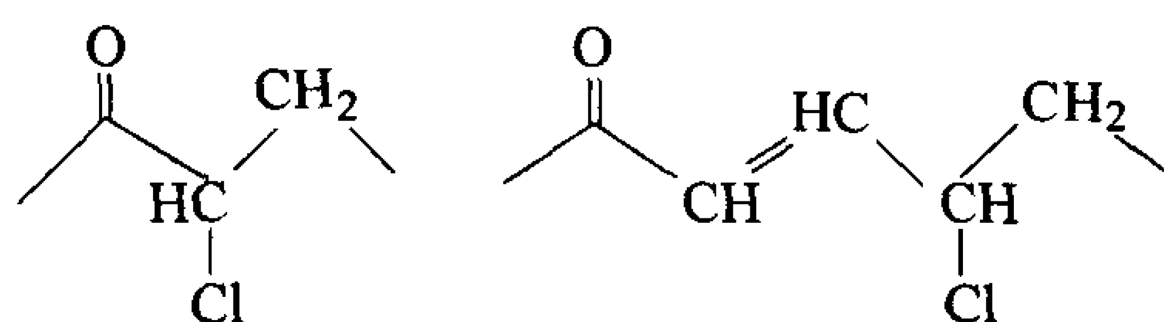
例如大分子歧化终止产生的双键：



还有大分子自由基向链转移造成的支链化：



由于氧化或者是微量氧化共聚合造成的结构体：



对于存在缺陷的结构来讲，其内部的烯丙基是最不稳定的，很容易被取代，之后依次是末端的烯丙基和仲氯。PVC降解最初是由于叔氯或是烯丙基作为活化基团导致其相邻的一个氯化氢分子脱离开始的，而随着此反应发生会导致相邻的另一个氯化氢脱离，这一过程连续重复进行就会形成一种多烯结构。除此之外由于机械力的作用C—C键也会发生断裂而产生自由基，形成新的引发位，导致PVC的降解。如果在树脂中存在微量的金属或引发剂也会对PVC的稳定性造成影响。

3.2.2　热稳定剂的作用与机理

为提高PVC的热稳定性，可以通过两方面入手，一方面是改善合成工艺过程，或者通过物理和化学的改性加以解决。另一种方法是加入热稳定剂。热稳定剂阻止热降解的本质一是防止PVC分子链上HCl脱落；二是阻止链中多烯序列结构或不稳定结构的形成；三是破坏碳正离子盐和钝化金属杂质。具体阻止降解的过程如下。

1）吸收并中和HCl以阻止其自动催化　稳定剂都含有一种或几种弱有机酸的金属盐，这些弱碱性盐类或是皂类很容易与HCl反应并转化为相应的金属氯化物。

稳定剂必须快速与HCl反应，但是其自身的碱性又不可太强，否则反而会促使HCl脱下，造成树脂降解。

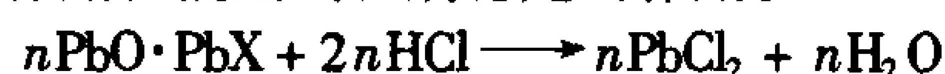
2）取代分子链中不稳定的氯原子　通过与PVC上不稳定的氯原子反应，使稳定性较强的其他基团代替诸如烯丙基或叔碳位的氯原子。

3.2.3　热稳定剂的种类

目前主要用于聚氯乙烯的热稳定剂可大致分为四种，分别是碱式铅盐类稳定剂、金属皂类稳定剂、有机锡类稳定剂、复合稳定剂。还有烯土类稳定剂现在也逐渐开始被人们所认识和应用。热稳定剂的基本条件是高效率的热稳定性和良好的光稳定性，与PVC的相容性良好，不与其他助剂反应，同时还要无毒不污染，加工方便，价格低廉。为兼顾所有这些效果，人们正在开发混合型稳定剂以接近这一理想效果。

铅盐类化合物被用于制作PVC的稳定剂已有70年的历史，是目前使用最广泛的PVC稳定剂。目前最重要的铅盐稳定剂有三碱式硫酸铅、二碱式亚硫酸铅、二碱式苯二甲酸铅、二碱式硬脂酸铅和二碱式碳酸铅等。

铅类稳定剂可记作 $n\mathrm{PbO}\cdot\mathrm{PbX}$，有效成分为PbO，具有强的捕捉HCl的能力，而且生成的 $PbCl_2$ 对PVC分子中脱HCl无促进作用，能起到长期稳定的作用。

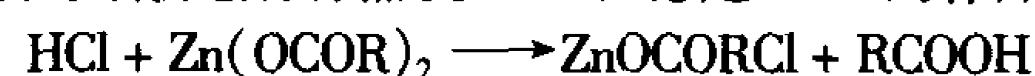


$$n\mathrm{PbO}\cdot\mathrm{PbX}+2n\mathrm{HCl}\longrightarrow n\mathrm{PbCl_2}+n\mathrm{H_2O}$$

铅稳定剂具有良好的热稳定性，且可以单独使用，由于反应产物 $PbCl_2$ 在PVC中的溶解性很差，所以不会影响PVC阻电效果。而且其价格也相当低廉，因此被广泛利用。但由于铅盐有毒，因此不能用于接触人体、食物、玩具等领域的PVC制品，铅盐与PVC的相容性不是很理想，而且会产生粉尘造成环境的污染。

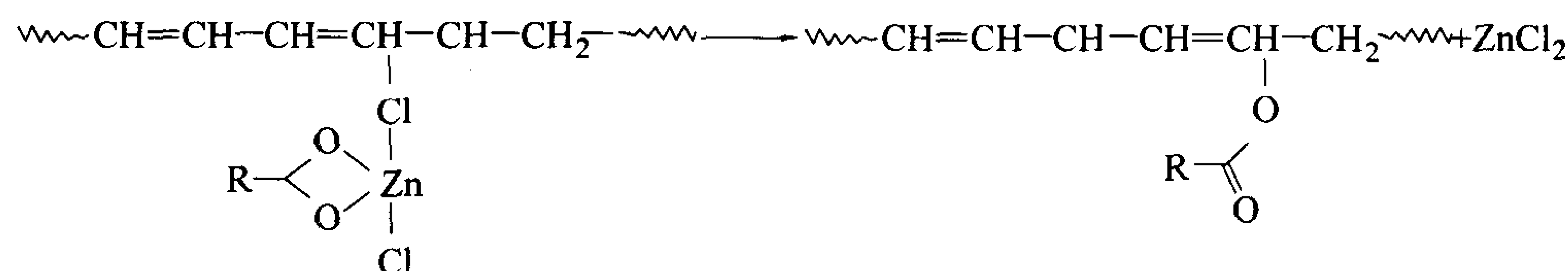
金属皂类稳定剂一般指重金属（如铅、锌、镉、亚锡等）、碱土金属（镁、钙、钡、锶等）与硬脂酸、月桂酸、蓖麻油酸等生成的皂类。其通式为 $\mathrm{M(OCOR)}_n$ 表示。

重金属类稳定剂有捕捉HCl以稳定PVC的作用。



$$\mathrm{HCl}+\mathrm{Zn(OCOR)_2}\longrightarrow\mathrm{ZnOCORCl}+\mathrm{RCOOH}$$

同时Cd皂和Zn皂还有置换烯丙基氯的作用，但其反应后产生的金属氯化物对PVC脱HCl又有催化的作用。



碱金属皂类也能够捕捉HCl但不能置换烯丙基氯。这两种金属皂类稳定剂的稳定机理各不相同，配合使用则可显示协同效应，可大幅度提高热稳定效能。这也是皂类稳定剂的一大特点。同时皂类热稳定剂还有低毒、无毒的优点。

3.2.4　有机锡类热稳定剂的作用

有机锡作为PVC的稳定剂已有50年的历史，在PVC硬质制品中被广泛使用，具有卓越的通用性、安全性和高效的热稳定性。其作用如下。

1）置换烯丙基氯（阴离子交换）。

2）捕捉HCl。

3）硫醇锡盐捕捉HCl后游离成硫醇（RSH），硫醇可与双键加成，产生稳定化效能。

4）抗氧化性　硫醇锡盐具有分解过氧化合物和捕捉游离基的效果。

5）光稳定作用　有机锡羰基化合物，特别是二丁基马来酸酯具有很好的光稳定性和防风化作用，可用于户外的PVC制品。

有机锡类稳定剂综合效果优异，适合于高温加工；耐候性好，可用于制作屋外塑料制品。其产品透明性很好，但由于价格昂贵，约为铅类的4倍，钡-镉体系的2～3倍，因此在塑料制造中也有一定限制。

在聚氯乙烯纺丝特别是纺细旦丝时，有机锡类稳定剂如

顺丁烯二酸锡化合物、月桂酸锡化合物、辛基锡被广泛应用。在使用锡类热稳定剂的情况下，可使用单孔面积小于0.5 m^2 的纺丝组件进行纺丝，得到小于300 den的初生纤维。经过拉伸和热处理后制成的纤维纤度小于100den。该纤维的光泽度可达到4（最好为4，最差为1）。经过卷曲，纤维可作为毛发替代品用于生产假发和玩具的毛发。

3.2.5 稀土类稳定剂

近年来人们开始用稀土制作热稳定剂。这是因为稀土类稳定剂的热稳定性比钡-镉皂类混合物效果要好，而且可明显改善PVC的耐候性、透明性，且无毒无污染。稀土有稳定作用，主要是由于其具有6~16的各种配位数，稀土类正常电子轨道为（6s4f5d6p）虽然4f轨道是在6s、6p、5d内层，但s、p、d的成键能力很弱，通常情况不参与成键，但对成键有促进作用，所以稀土元素有许多轨道可作为中心离子接受配位的孤对电子。同时由于较大的离子半径，稀土金属离子可以与无机或有机配位体形成离子配键。因此当PVC脱氯化氢时稀土离子可与其形成稳定的络合物，这样就降低了HCl的浓度提高了PVC的热稳定性。在我国稀土储量占世界总储量的80%，资源十分丰富，因此开发无毒稀土稳定剂的前景也非常乐观。

3.2.6 PVC光老化机理及其改性技术

PVC光老化过程与PVC热降解相似。由于自然光线中波段在400~700 nm的辐射以及来自其他光线的能量可以导致聚合物吸收其能量而造成此处的化学键变弱。光老化同样也是脱HCl和氧化的过程，已知该过程是一个连续的过程。随着HCl含量的增加反应速度会随之变快。随着自由基的产生，同时聚合体内混有杂质和小分子，这就会引起大分子的再化合，同时产生新的交联键。对于PVC纤维其光老化过程在开始时并不明显，一般在自然条件下20~30天内解聚就会停止，之后在解聚反应中产生的双键会发生交联。在自然条件下100天后，一般聚合物会损失3%~4%的氯含量。耐光性的提高只有在阻止发生诱导期的条件下进行，而诱导期与光能对大分子激发以及作为自动催化剂的氯化氢有关。解决这一问题的方法是提高大分子密度及加入光稳定剂。光稳定剂可分为紫外线吸收剂和三线态能量消除剂。紫外线吸收剂是通过优先吸收能量并转换成无害的能量以达到稳定效果的。一般紫外线吸收剂可分为2-羟基二苯甲酮类、2-(2'-羟基苯基）苯并三唑类、水杨酸酯类、芳基取代丙烯酸酯类和对氨基苯甲酸酯类。三线态能量消除剂的反应与紫外线能量吸收剂有所不同，其常被称为猝灭剂。猝灭作用可以按以下两种方法进行。

1）量子转移生成一种不起反应的被激发猝灭分子：



$$A^* + Q \longrightarrow A + Q^* \longrightarrow Q$$

2）成一种受激态络合物，该络合物再进行其他光致物理过程。



$$A^* + Q \longrightarrow (A \cdots Q)^* \longrightarrow \text{光致物理过程(荧光,内部转化)}$$

猝灭剂对PVC的光稳定作用现在还处于研究状态，但这种材料已被广泛用于聚烃树脂，特别是聚丙烯纤维的长丝。

最后还要指出的是，许多PVC的热稳定剂同时会有一定的光稳定作用。已经证实镉盐、锌盐和有机锡都具有此种功效。

3.3 聚氯乙烯阻燃改性进展

阻燃纤维包括两大类，一类是通过在常规化纤（锦纶、涤纶、腈纶、丙纶等）纺丝液中加入阻燃剂，阻燃剂可以是以共混或共聚方式与聚合物纤维发生作用，从而得到永久性阻燃纤维；另一种是耐高温和耐火纤维，这类纤维本身的熔点很高，不易燃烧。

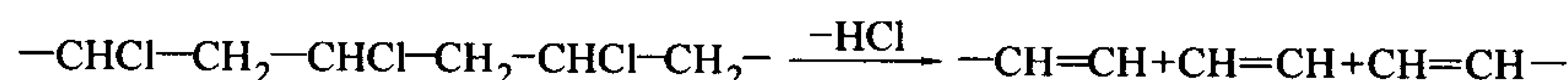
3.3.1 常规聚氯乙烯阻燃纤维

共聚法阻燃系由纺丝聚合单体与阻燃单体共聚后制得，如赫斯特公司的Trevira型271改性聚酯纤维、日本卡耐卡纶（Cordelon）的改性维纶——维氯纶。最主要的是腈氯纶系列产品，它是丙烯腈与氯乙烯或偏二氯乙烯的共聚物经湿法或干法纺丝制成的纤维，除丙烯腈、氯乙烯或偏二氯乙烯等单体以外，一般选用烷基或烯基磺酸盐作为第三单体，以改善纤维的染色性能。

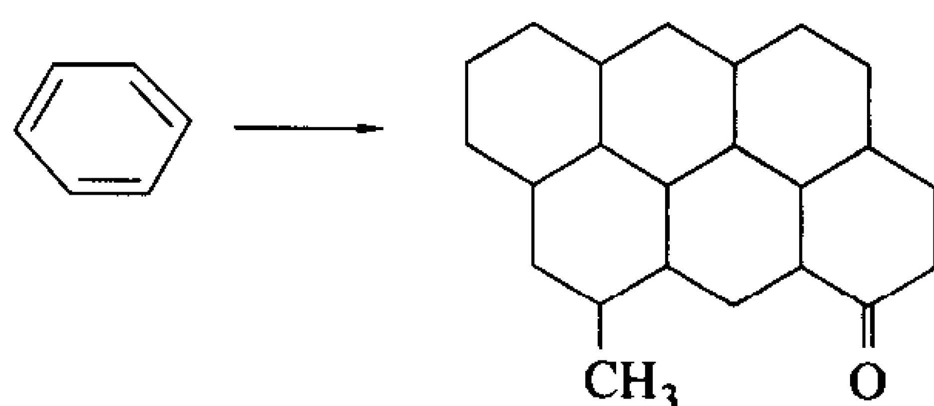
3.3.2 共混阻燃

还有一种增强PVC纤维阻燃的方法就是加入阻燃剂。对于PVC材料来说，不同类型的阻燃剂和抑烟剂其阻燃抑烟的机理也是不相同的。对于纯PVC来说，其分子在热和机械力作用下极易分解出HCl，所产生的HCl又对PVC热分解有自催化的作用，能促进PVC继续脱HCl而产生共轭双键。为降低HCl在燃烧时的释放量应添加HCl吸收体。在发生火灾时（燃烧温度高于800℃时）能够与HCl反应，生成物在800℃以上也能以稳定形态存在于碳化层中以起到阻燃的作用。这种可以吸收HCl的物质一般为碱金属或碱土金属的盐类（$MgCO_3$、$CaCO_3$ 等）。

PVC是高分子材料燃烧时放出烟雾最多的品种之一，其产生烟雾的机理为：由于PVC脱去HCl而产生不饱和基，然后链断裂环化，最终产生烟碳。



$$-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2- \xrightarrow{-HCl} -CH=CH+CH=CH+CH=CH-$$



对于PVC消烟的途径有两个：一是使烟尘微粒氧化成为气相的一氧化碳或二氧化碳，这类消烟剂是二茂铁类衍生物；二是抑制PVC热分解为苯及其衍生物，这类消烟剂为过渡金属氧化物。

3.3.3 PVC阻燃体系种类

1）Sb_2O_3-卤体系协同效应　加入氯含量为42%的氯化石蜡，同时加入 Sb_2O_3。当PVC燃烧时，HCl可与 Sb_2O_3 反应生成SbOCl。温度若继续升高，SbOCl分解为 $SbCl_3$ 气体，同时分离出Cl·，而Cl·与火焰中的H·、OH·结合即可起到抑制火焰的效果。$SbCl_3$ 还可起到覆盖和壁效应散射大量热，减缓和停止燃烧。

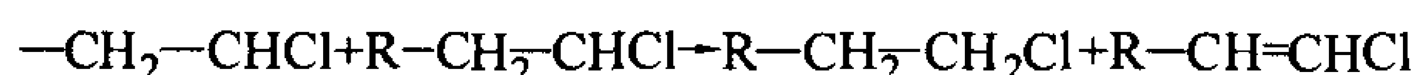
2）锌-Sb_2O_3-卤体系协同效应　该体系受热时会产生 BCl_3 和 $ZnCl_2$ 气体，同时释放结晶水；硼酸锌还可与燃烧产生的HCl反应生成 BCl_3 及 $ZnCl_2$，这两者都可以捕捉燃烧产生的OH·和H·自由基，起到中断燃烧链的作用。BCl_3 和 $ZnCl_2$ 还可促进PVC表面形成玻璃状覆盖层及碳化层，可阻

3.2.1 聚氯乙烯结构与热降解性

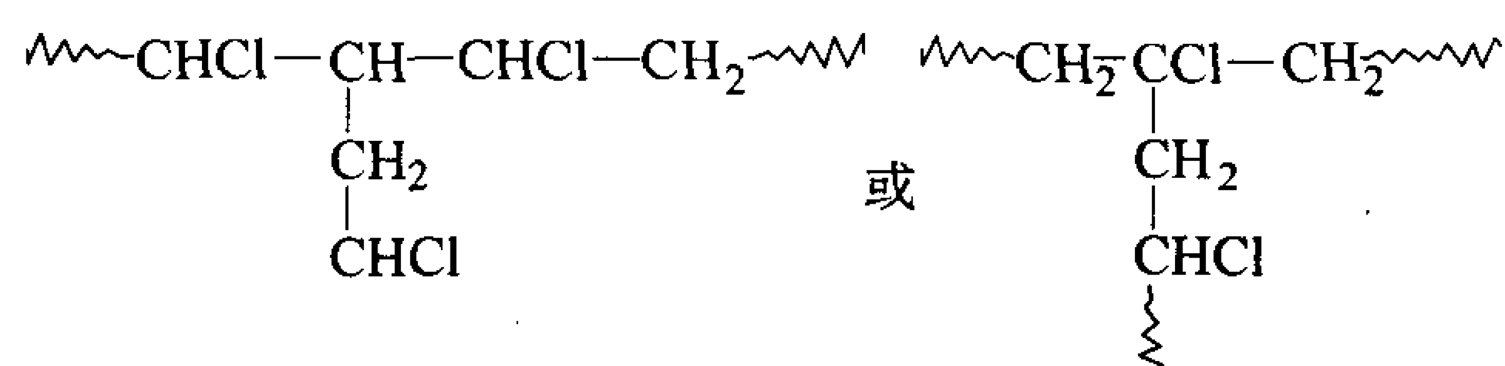
PVC分子链的基本结构是头-尾相连，然而由于聚合过程中发生副反应，就会使聚合物结构出现缺陷。例如当两个增长的大分子自由基通过偶合终止时，聚合物链节处就会出现偶合点，而在此处就存在 α、β-双氯结构，即头-头或头-尾结构。

除此之外由于链终止，以及单体聚合物、引发剂、溶剂或其他成分存在造成链转移或者是不饱和链或者大分子链支化都可能使聚合物产生缺陷，导致降解。

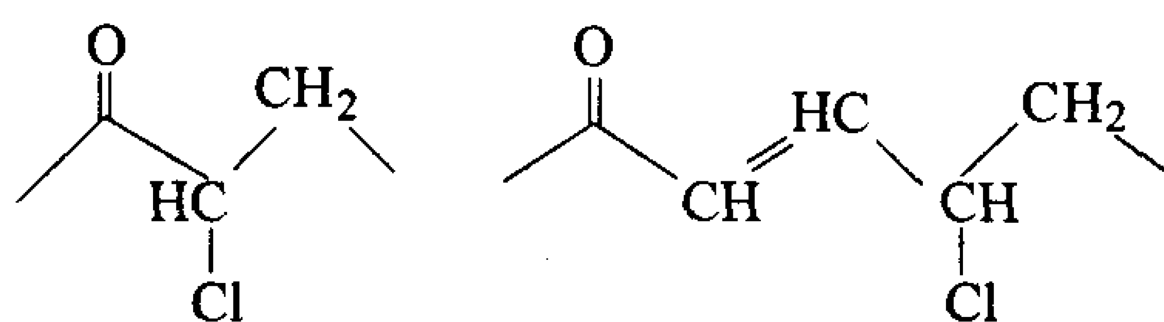
例如大分子歧化终止产生的双键：



还有大分子自由基向链转移造成的支链化：



由于氧化或者是微量氧化共聚合造成的结构体：



对于存在缺陷的结构来讲，其内部的烯丙基是最不稳定的，很容易被取代，之后依次是末端的烯丙基和仲氯。PVC降解最初是由于叔氯或是烯丙基作为活化基团导致其相邻的一个氯化氢分子脱离开始的，而随着此反应发生会导致相邻的另一个氯化氢脱离，这一过程连续重复进行就会形成一种多烯结构。除此之外由于机械力的作用C—C键也会发生断裂而产生自由基，形成新的引发位，导致PVC的降解。如果在树脂中存在微量的金属或引发剂也会对PVC的稳定性造成影响。

3.2.2 热稳定剂的作用与机理

为提高PVC的热稳定性，可以通过两方面人手，一方面是改善合成工艺过程，或者通过物理和化学的改性加以解决。另一种方法是加入热稳定剂。热稳定剂阻止热降解的本质一是防止PVC分子链上HCl脱落；二是阻止链中多烯序列结构或不稳定结构的形成；三是破坏碳正离子盐和钝化金属杂质。具体阻止降解的过程如下。

1）吸收并中和HCl以阻止其自动催化　稳定剂都含有一种或几种弱有机酸的金属盐，这些弱碱性盐类或是皂类很容易与HCl反应并转化为相应的金属氯化物。

稳定剂必须快速与HCl反应，但是其自身的碱性又不可太强，否则反而会促使HCl脱下，造成树脂降解。

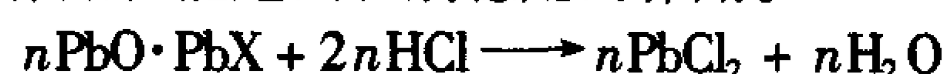
2）取代分子链中不稳定的氯原子　通过与PVC上不稳定的氯原子反应，使稳定性较强的其他基团代替诸如烯丙基或叔碳位的氯原子。

3.2.3 热稳定剂的种类

目前主要用于聚氯乙烯的热稳定剂可大致分为四种，分别是碱式铅盐类稳定剂、金属皂类稳定剂、有机锡类稳定剂、复合稳定剂。还有烯土类稳定剂现在也逐渐开始被人们所认识和应用。热稳定剂的基本条件是高效率的热稳定性和良好的光稳定性，与PVC的相容性良好，不与其他助剂反应，同时还要无毒不污染，加工方便，价格低廉。为兼顾所有这些效果，人们正在开发混合型稳定剂以接近这一理想效果。

铅盐类化合物被用于制作PVC的稳定剂已有70年的历史，是目前使用最广泛的PVC稳定剂。目前最重要的铅盐稳定剂有三碱式硫酸铅、二碱式亚硫酸铅、二碱式苯二甲酸铅、二碱式硬脂酸铅和二碱式碳酸铅等。

铅类稳定剂可记作 $n\mathrm{PbO}\cdot\mathrm{PbX}$，有效成分为PbO，具有强的捕捉HCl的能力，而且生成的 $PbCl_2$ 对PVC分子中脱HCl无促进作用，能起到长期稳定的作用。



$$n\mathrm{PbO}\cdot\mathrm{PbX}+2n\mathrm{HCl}\longrightarrow n\mathrm{PbCl_2}+n\mathrm{H_2O}$$

铅稳定剂具有良好的热稳定性，且可以单独使用，由于反应产物 $PbCl_2$ 在PVC中的溶解性很差，所以不会影响PVC阻电效果。而且其价格也相当低廉，因此被广泛利用。但由于铅盐有毒，因此不能用于接触人体、食物、玩具等领域的PVC制品，铅盐与PVC的相容性不是很理想，而且会产生粉尘造成环境的污染。

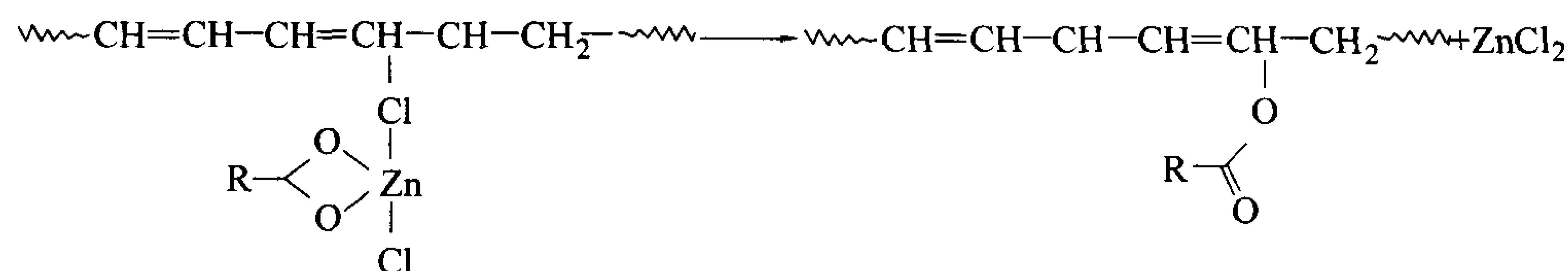
金属皂类稳定剂一般指重金属（如铅、锌、镉、亚锡等）、碱土金属（镁、钙、钡、锶等）与硬脂酸、月桂酸、蓖麻油酸等生成的皂类。其通式为 $M(OCOR)_n$ 表示。

重金属类稳定剂有捕捉HCl以稳定PVC的作用。



$$\mathrm{HCl}+\mathrm{Zn(OCOR)_2}\longrightarrow\mathrm{ZnOCORCl}+\mathrm{RCOOH}$$

同时Cd皂和Zn皂还有置换烯丙基氯的作用，但其反应后产生的金属氯化物对PVC脱HCl又有催化的作用。



碱金属皂类也能够捕捉HCl但不能置换烯丙基氯。这两种金属皂类稳定剂的稳定机理各不相同，配合使用则可显示协同效应，可大幅度提高热稳定效能。这也是皂类稳定剂的一大特点。同时皂类热稳定剂还有低毒、无毒的优点。

3.2.4 有机锡类热稳定剂的作用

有机锡作为PVC的稳定剂已有50年的历史，在PVC硬质制品中被广泛使用，具有卓越的通用性、安全性和高效的热稳定性。其作用如下。

1）置换烯丙基氯（阴离子交换）。

2）捕捉HCl。

3）硫醇锡盐捕捉HCl后游离成硫醇（RSH），硫醇可与双键加成，产生稳定化效能。

4）抗氧化性　硫醇锡盐具有分解过氧化合物和捕捉游离基的效果。

5）光稳定作用　有机锡羰基化合物，特别是二丁基马来酸酯具有很好的光稳定性和防风化作用，可用于户外的PVC制品。

有机锡类稳定剂综合效果优异，适合于高温加工；耐候性好，可用于制作屋外塑料制品。其产品透明性很好，但由于价格昂贵，约为铅类的4倍，钡-镉体系的2~3倍，因此在塑料制造中也有一定限制。

在聚氯乙烯纺丝特别是纺细旦丝时，有机锡类稳定剂如

即可同时进行阴、阳两种离子的交换。

通过低温等离子技术对纤维表面进行改性，这一技术的研究已有几十年，目的是使反应只限制在材料的表面，反应点的表面密度也可达到很高的程度。这样即可使材料表面发生很多相应的变化。就目前来讲，对于 PVC 可以对其表面进行等离子体处理以使其表面生成大量的羧基和羟基。由于羧基和羟基的出现，使其亲水性明显增强，并且处理程度越大亲水性越强。所以只要处理得当就可以保证 PVC 以离子交换纤维制作的织物具有良好的截留性能，同时能增加纯水的通量。

编写：张　瑜（东华大学）

第 10 章　聚烯烃纤维

聚丙烯纤维，又名丙纶，指以聚丙烯为原料经过纺丝而制得的纤维。

自 20 世纪 70 年代起聚丙烯已开始成为许多工业产品的主要原材料，至 90 年代初由于聚丙烯原料比其他大多数热塑性材料更容易加工，而且其用途的开发越来越广，因此聚丙烯及其制品的需求量迅速增长。

1　聚丙烯纤维的结构与性能

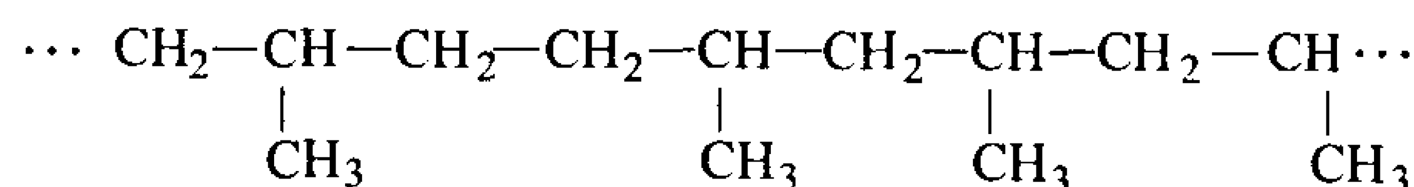
1.1　聚丙烯纤维的结构

聚丙烯纤维的物理和化学性能是由其化学组成、分子结构和超分子结构所决定的，而聚丙烯大分子结构的排列和模型对聚丙烯纤维性能的影响尤为重要。

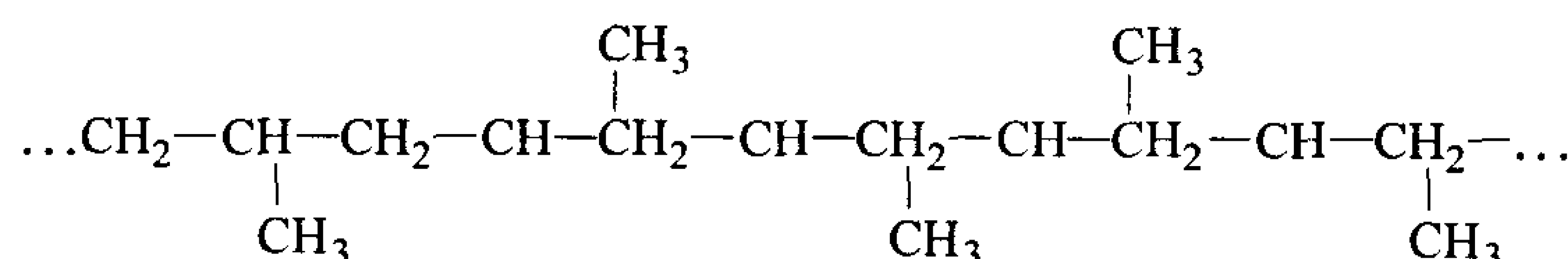
1.1.1　聚丙烯的分子结构

聚丙烯大分子由一定数量的丙烯分子（CH_2 ══CH—CH_3）组成，在催化剂的作用下丙烯分子的双键被打开，经聚合生成线型聚丙烯大分子链，分子链上的碳原子以化学键形式连接。聚丙烯大分子中，甲基侧链的存在导致不同等规度的出现，并可简单设想聚丙烯的碳链以锯齿形平面方式排列。聚丙烯大分子有三种空间结构（亦称立体异构体），即等规、间规和无规结构。三种空间结构的表示式如下。

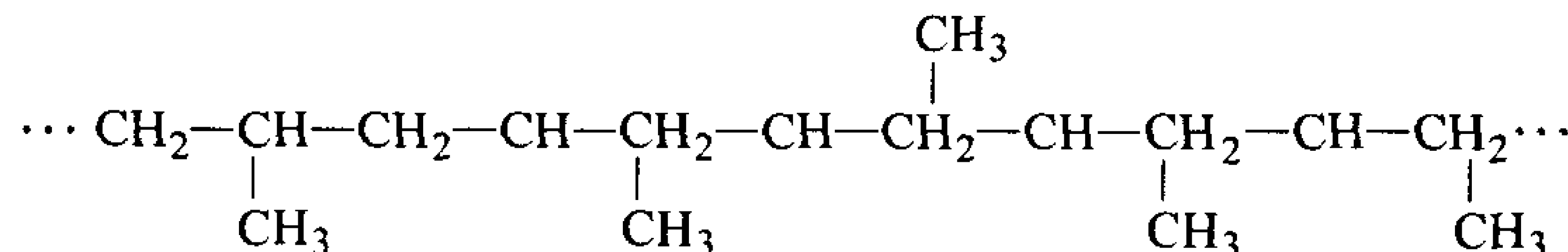
等规结构聚丙烯：在该结构中，甲基均分布在大分子链的同一侧。



间规结构聚丙烯：在该结构中，甲基在大分子链的两侧交替排列。



无规结构聚丙烯：在该结构中，甲基不规则地分布在大分子链的两侧



聚丙烯大分子链形成的三种锯齿状曲折链模型如图 3.10-1 所示。成纤聚丙烯通常是等规聚丙烯，具有较高的结晶度，等规聚丙烯的结晶是一种有规则的螺旋状链，其结构如图 3.10-2 所示，所具有的三维结晶不仅是单个链的规则结构，而且在链轴的直角方向也具有规则的链堆砌。

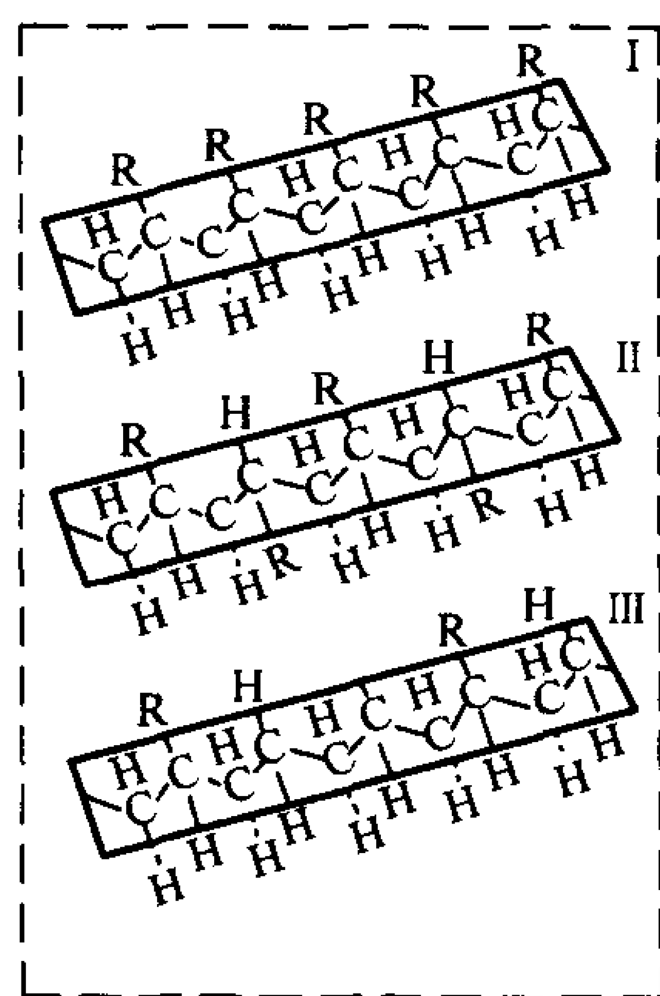


图 3.10-1　聚丙烯大分子的三种锯齿状曲折链模型图
（图中 R 代表—CH_3）
Ⅰ－等规聚丙烯，R 基团均在平面某一侧；
Ⅱ－间规聚丙烯，R 基团交替分布在平面上下两侧；
Ⅲ－无规聚丙烯，R 基团无规则分布在平面上方及下方

实际上聚丙烯的空间立构状态是很复杂的，会形成多种立体异构体，如全同立构、规整嵌段结构、无规立构和间规立构，这些不同的立体异构体使聚丙烯大分子有着不同的物理和化学性能。

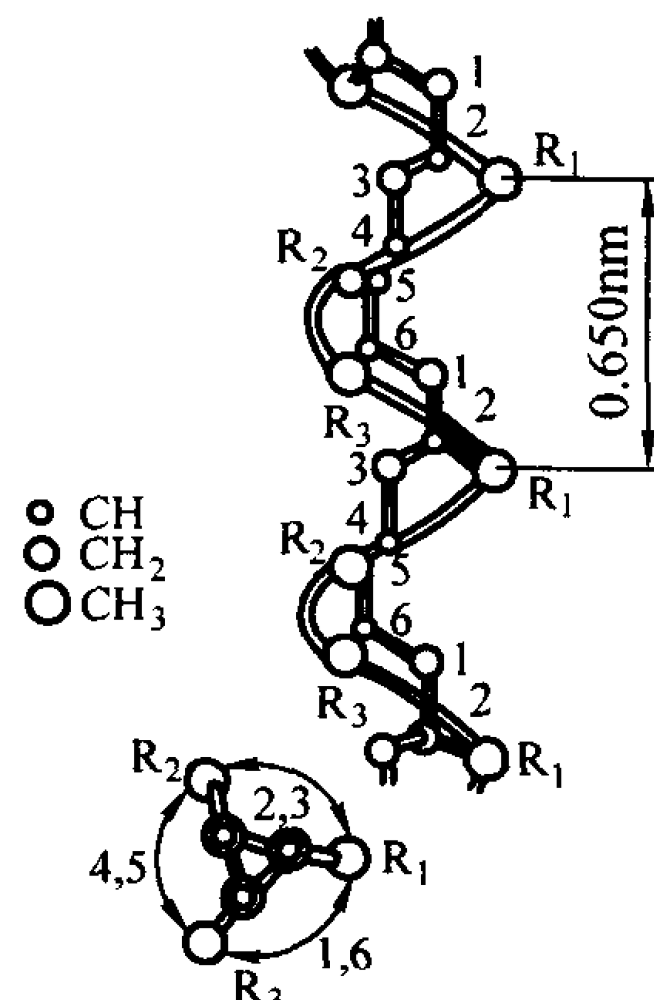


图 3.10-2　聚丙烯的螺旋结构

1）等规聚丙烯　具有全同立构的构型，甲基呈空间规整分布，形成三维有序的配置。等规聚丙烯具有结晶物质的特征和特定的红外吸收谱带。其熔点在 165～175℃之间，密度为 0.900～0.910 g/cm³，具有优良的耐化学试剂和耐溶剂性能，当温度超过 100℃时能溶解于四氯化碳、甲苯和二甲苯等溶剂中。

2）无规聚丙烯　侧甲基在空间呈无规分布状态，分子链不能形成三维有序的排列。因此在 X 射线衍射图中只显示一个宽阔的弥散图，此外无特定的红外吸收谱带。其熔点为 80℃左右，密度约为 0.853 g/cm³。它是一种无定形的橡胶态物质，在室温下容易溶解在乙醚和 *n*-庚烷中。

3）立构规整嵌段聚丙烯　在单个线型大分子链中同时出现等规、间规和无规构型的链段。使它们的力学性能介于等

规和无规的高聚物之间，即在立构规整嵌段区表现出一定的刚性和低的结晶能力，强度较低但具有弹性且弹性伸长较高。

1.1.2 聚丙烯纤维的超分子结构

(1) 结晶结构

聚丙烯纤维是以等规聚丙烯为原料经熔融纺丝加工而成的，由于等规聚丙烯大分子链上有不对称的碳原子，所以单体链节的排列有 d、l 之分。聚丙烯的结晶结构也较复杂，当加工条件不同时，纤维的结晶变体也不相同。聚丙烯有多种结晶形态，其中主要有 α、β、γ、δ 和拟六方变体五种，它们可以在不同的结晶条件下形成。表 3.10-1 列出了聚丙烯不同晶型的晶胞参数。晶型一般由间规聚丙烯构成。

表 3.10-1 聚丙烯不同晶型的晶胞参数

晶型	晶系	a/nm	b/nm	c/nm	角
α	单斜	0.665	2.096	0.650	$\alpha = 99°20'$
β	六方	1.908	1.908	0.649	88°, 100°, 99°
γ	三斜	0.654 ~ 0.65	2.140	0.650	

具有三维有序立体规整性的聚丙烯大分子才具有结晶的能力。聚丙烯分子是螺旋型的结晶排列，等规聚丙烯的基本结晶形式也是最普通和最稳定的形式，即单斜晶体（α 结晶属单斜晶系）和六方晶体（β 结晶属六方晶系）。一般的聚丙烯制品均以单斜晶体存在，室温下也以稳定的单斜晶体存在。当聚合物中含有容易形成晶核的成核剂（如某种染料）时，经挤压成形的聚丙烯制品中会出现六方晶体。拟六方晶体晶胞中的分子链单体链节的 d、l 是任意排列的，密度为 0.88 g/cm^3，通常在冷拉伸或熔体受到急冷时容易形成。但是这种晶体极不稳定，当处理温度高于 70℃时就会主动转变成 α 晶。β 晶是等规聚丙烯树脂分离无规组分后得到的，γ 晶只存在于低分子量的等规聚丙烯中，因此在等规聚丙烯成形加工成纤维的过程中有可能形成的结晶形态为 α、β 和拟六方晶体。等规聚丙烯单斜晶体的单元晶胞如图 3.10-3 所示。

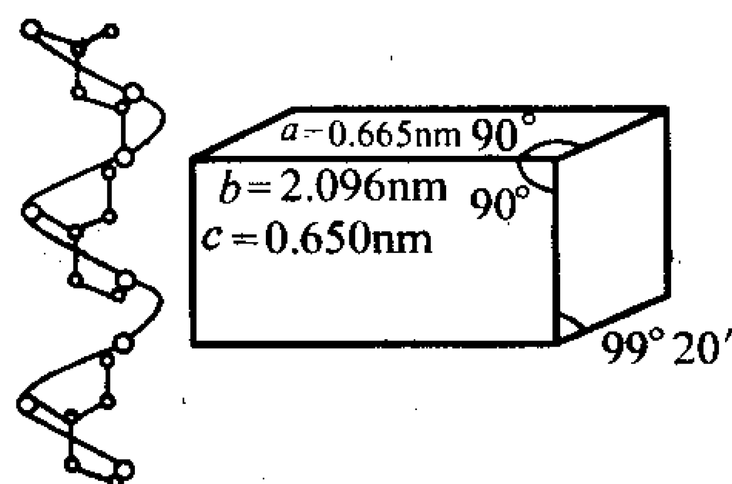


图 3.10-3 等规聚丙烯单斜晶体的单元晶胞

聚丙烯熔体在缓慢冷却时，一般都具有球晶结构，聚丙烯结晶温度越高，所形成的球晶越大；结晶温度越低，所形成的球晶越小。由于加工条件的不同，可形成两种不同形态的球晶，如单斜晶系的球晶或六方晶系的球晶。单斜晶峰对应的温度为 138℃左右，六方晶峰对应的温度为 128℃左右。六方晶型球晶排列较单斜晶型球晶疏松且呈层片状，六方晶型球晶不稳定，在外力作用或在一定温度下处理会向单斜晶转化。

应用 X 射线衍射法、红外光谱法、差热分析法、核磁共振法和密度梯度法均可以测量聚丙烯纤维的结晶度。其中 X 射线衍射法和密度梯度法是被经常使用的方法。当用密度梯度法测量纤维的结晶度时，完全无定形的熔融的聚丙烯的密度值为 0.853 g/cm^3，理想的完全结晶聚丙烯的密度值为 0.936 g/cm^3。密度梯度管的溶剂可采用水－乙醇体系，作为重液和轻液进行配置。结晶度 X 可按下式计算：

$$X = [d_k(d-d_a)/d(d_k-d_a)] \times 100\% \quad (3.10\text{-}1)$$

式中，d_k 为完全结晶的聚丙烯密度；d_a 为完全无定形的聚丙烯密度；d 为聚丙烯试样的密度。

许多学者认为密度梯度法无法区别真正的三维有序的结晶态和二维有序的准晶态，相比之下应用 X 射线衍射法可以提供较多的有关聚丙烯纤维结晶结构方面的信息。

通过对聚丙烯等温结晶动力学的研究，发现聚丙烯的最佳结晶温度为 100 ~ 110℃，一般认为其最大结晶速度的温度为 130℃左右。聚丙烯的分子量和分子量分布、等规度以及成核剂的存在（聚合中残留的催化剂、稳定剂、颜料、助剂以及外加的碱金属 Ca、Ba、Mg 以及芳香属与环脂单羧酸或双羧酸的铝盐等是聚丙烯最有效的成核剂）均会影响纤维成形过程中的晶体生长速率、成核速率以及纤维的结晶度。研究表明，结晶速率随聚丙烯分子量的下降和分子量分布的增大以及等规度的升高而增加；因为聚丙烯分子量越大，大分子链段运动发生困难，使结晶速率越小。结晶速率还随着结晶温度的升高而下降；结晶度随着聚丙烯分子量的降低和等规度的增加而增加，如图 3.10-4 和图 3.10-5 所示。

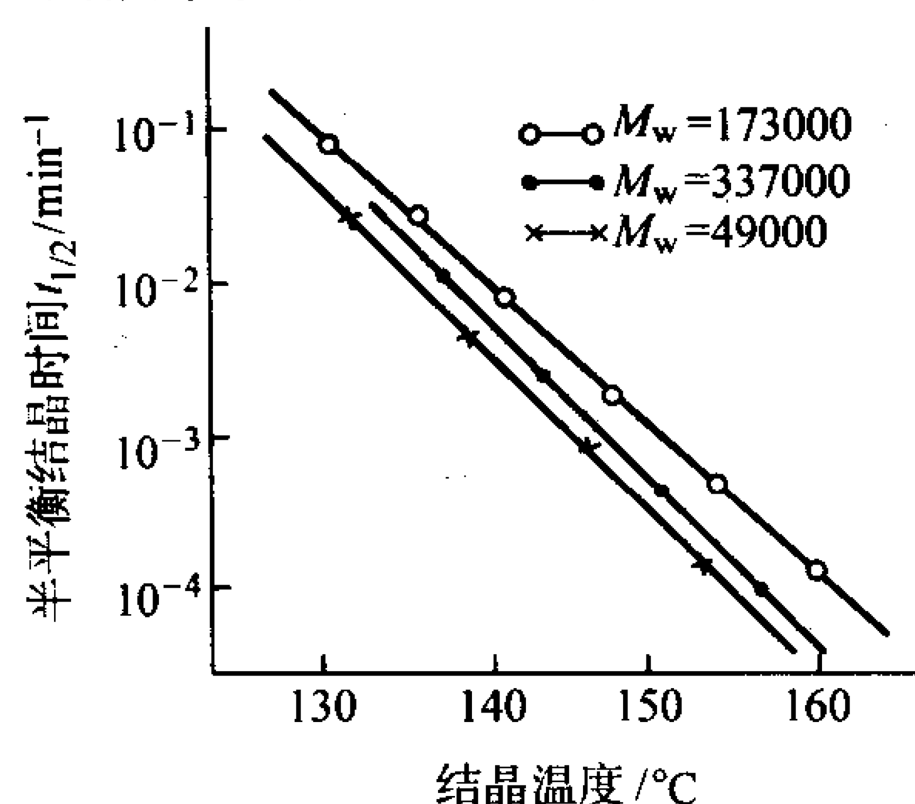


图 3.10-4 聚丙烯结晶速率与结晶温度的关系

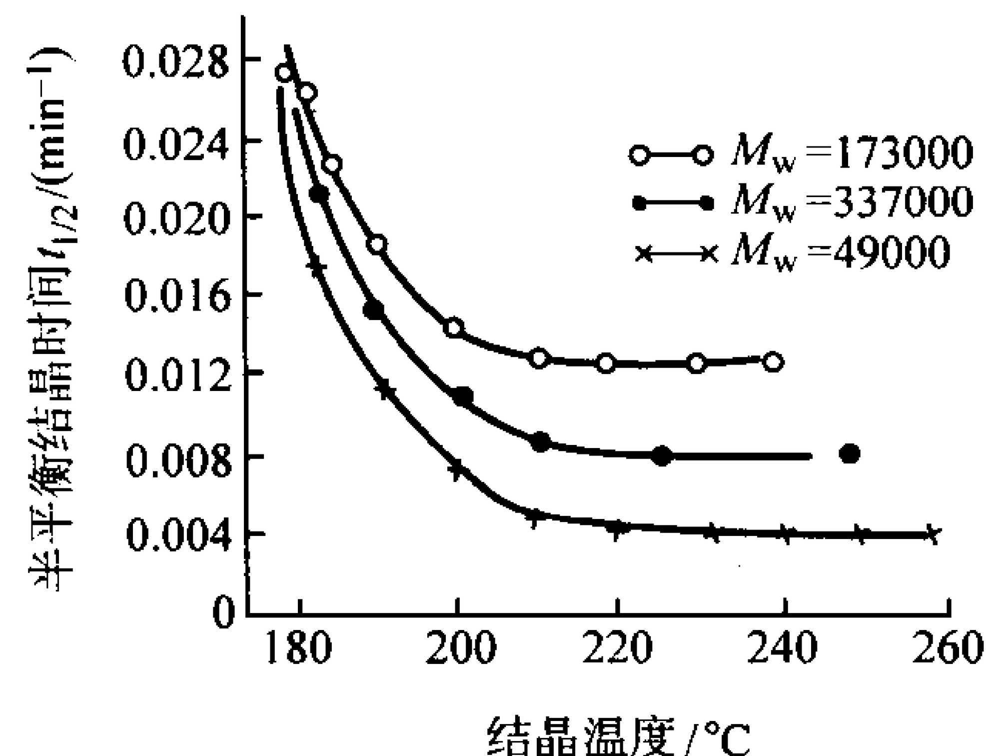


图 3.10-5 不同分子量的聚丙烯在 140℃时的半平衡结晶时间与结晶前 1 h 内熔体温度的关系

当聚丙烯树脂的分子量不同时会影响聚丙烯纺丝成形的过程。聚丙烯熔体细流沿纺程的结晶固化点受到聚丙烯树脂的分子量、分子量分布的影响。如图 3.10-6 所示，不同分子量的聚丙烯在纺程上的结晶点位置也不同。

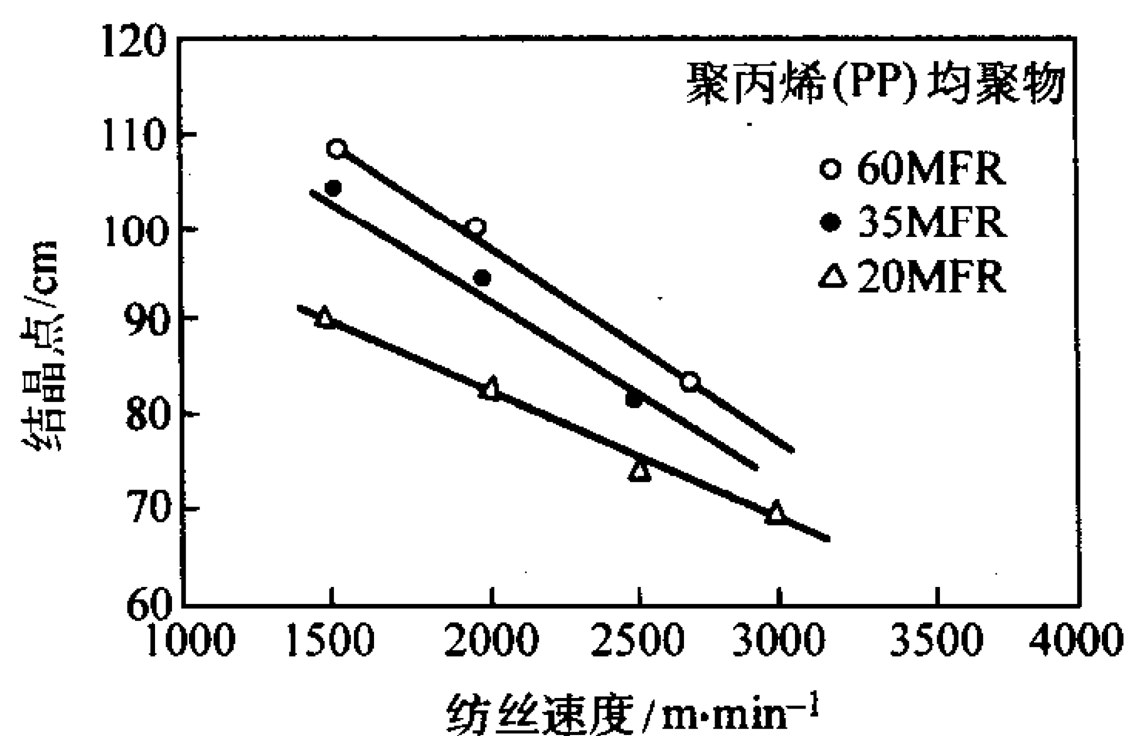


图 3.10-6 聚丙烯均聚树脂在纺程上结晶点的比较

聚丙烯纤维是部分结晶聚合物，即在某些方面具有结晶的特征。生产和加工条件的不同如熔体纺丝温度、纺丝速

度、冷却速度、拉伸温度、拉伸倍数、拉伸速度、热定形的温度、热定形的时间以及热定形的张力等都会影响聚丙烯纤维结晶结构的形式、结晶的完整性和结晶度。低的熔融温度使初生纤维结构中形成单斜晶体结构；当聚丙烯聚合物挤出熔体在高冷却速率下，聚丙烯初生纤维主要形成次晶结构，其密度为0.906 g/cm³；当挤出熔体缓慢冷却时，可形成相当数量的单斜晶体。通常在纺丝成形过程中单斜晶体和次晶共存。在等规聚丙烯纤维的生产中，人们希望卷绕丝的结晶形态为拟六方晶体存在，这有利于后拉伸的进行；对于聚丙烯纤维的成品丝希望其结晶形态以单斜晶存在，以保持纤维结构的稳定性。

通常聚丙烯初生纤维的结晶度为33%～40%，经拉伸的聚丙烯纤维的结晶度为37%～48%，经热定形的成品聚丙烯纤维的结晶度可达到60%～75%，聚丙烯纤维的密度与其他纺织纤维相比较低，成品聚丙烯纤维的密度通常为0.9～0.91 g/cm³。

聚丙烯的结晶性能会影响纤维的光泽、拉伸性能、弹性、纤维的形态如空洞及皮芯结构的形成等，从而影响聚丙烯纤维的力学性能，见表3.10-2。

表3.10-2 聚丙烯的等规度和分子量对聚丙烯物理力学性能的影响

物理力学性能	随等规度增加	随分子量增加
刚度	增加	减小
冲击强度	减小	增加
拉伸屈服应力	增加	
拉伸断裂强度	不变化-增加	增加
拉伸模量	增加	
拉伸断裂伸长	减小	增加
硬度	增加	减小
脆性	增加	
低温脆化点	增加	增加
软化点	增加	
塑模收缩	增加	
耐磨性	不变	增加

（2）形态结构

聚丙烯的分子量、分子链结构以及纺丝工艺条件、拉伸工艺条件等因素都会影响聚丙烯纤维的形态结构。曾经用偏光显微镜观察了未拉伸与低倍拉伸的聚丙烯纤维内部存在球晶结构；发现随着拉伸倍数的增加，球晶结构逐步消失。当拉伸倍数大于3.5倍时，通过扫描电子显微镜可以观察到聚丙烯纤维内部存在着厚度为0.05 μm的原纤结构。当后加工条件过于剧烈时如过低的拉伸温度、过高的拉伸倍数等都会使聚丙烯纤维的表面及内部结构产生各种缺陷。

（3）取向结构

聚丙烯纤维的取向结构可以用双折射值来表示。不同的加工过程纤维的取向也不同。聚丙烯初生纤维的双折射是随着聚合物黏度的增加、纺丝温度的降低、冷却速率的增加、纤维旦数或单丝旦数的降低以及卷绕速度的增加而增加。在不同的后加工条件下聚丙烯纤维及其他合成纤维的双折射值见表3.10-3。

表3.10-3 聚丙烯纤维及其他纤维的平均双折射值

纤维品种	双折射
聚丙烯（经拉伸、未热定形）	0.031
聚丙烯（经拉伸、150℃松弛热定形）	0.025
聚丙烯（经拉伸、150℃紧张热定形）	0.029
聚丙烯（Meraklon）	0.029
聚酯（Tesil 12）	0.156
聚酯（Terylene）	0.188
聚酯（Velana S）	0.172
聚酯（Kodel）	1.100
聚乙烯	0.044
聚酰胺66	0.059～0.060
聚酰胺6（高倍拉伸）	0.044～0.053

此外，当聚丙烯树脂制备工艺不同时也会影响聚丙烯纤维的取向结构。如图3.10-7所示，应用茂金属作催化剂的聚丙烯由于分子量分布窄与常规聚丙烯纤维相比具有较高的取向度。

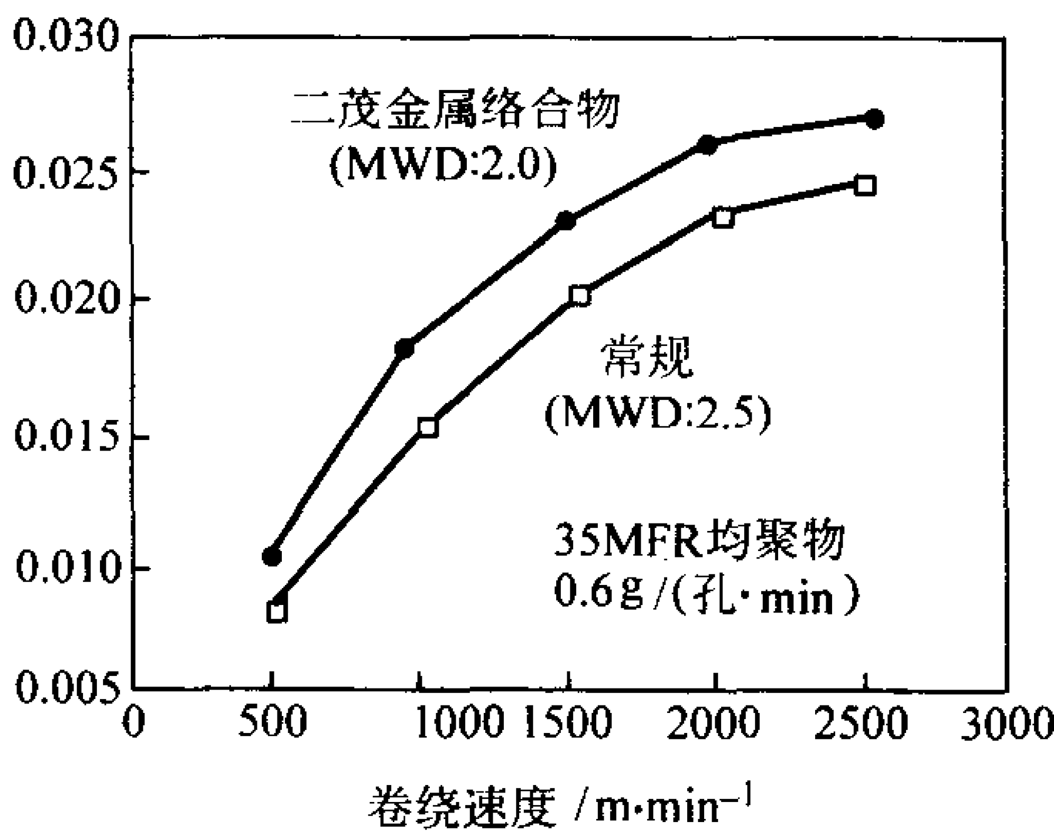


图3.10-7 聚丙烯分子量分布对纤维取向度的影响

（4）皮芯结构

聚丙烯纤维成形过程中由于纤维冷却时径向出现的不均匀造成皮芯结构的差异，如外层取向度高芯层取向度低。特别是当聚合物分子量高、冷却速率快或卷绕速度高以及纺丝温度较低时容易出现这一现象。但也可利用这一特性和特殊的喷丝板制得具有皮芯结构不对称的三维卷曲纤维。有学者对聚丙烯纤维用高锰酸钾进行蚀刻在扫描电镜下观察发现在聚丙烯纤维的横截面上存在圆形孔隙。

1.2 聚丙烯纤维的性质

1.2.1 聚丙烯纤维原料树脂的性质

通常聚丙烯树脂分为均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物。由于技术的进步，聚丙烯树脂生产技术的国产化以及新产品的不断开发，不仅大大地拓宽了聚丙烯的应用领域而且使以往的聚丙烯产品在性质上有了质的飞跃。表3.10-4介绍了聚丙烯树脂的技术要求，表3.10-5介绍了按照新的分类方法列出的聚丙烯性能。

聚丙烯树脂的大分子为线型碳氢化合物，在聚丙烯大分子主链碳原子上交替地存在甲基，甲基侧链的存在使聚丙烯分子的主链交替地出现叔碳原子，而叔碳原子极易发生氧化作用，所以改善和通过聚丙烯的抗氧化性特别重要，同时热和高能辐射的作用也会导致聚丙烯降解。

适用于纤维生产的聚丙烯树脂的品质指标可以用以下几种参数进行评价。

（1）等规度及构型规整性

表 3.10-4　聚丙烯树脂技术要求

测试项目	单位		挤出扁丝类			注塑类			纺丝类		
			5006			4017			71035		
			优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
清洁度（色粒）	个/kg		0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
熔体流动速率	g/min		4.0～6.5	3.1～7.3		6.1～10	5～11		30～40	25～45	
等规指数	%	≥	96.0			96.0			96.0		
粉末灰分	%	≤	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.05	0.02	0.02	0.03
拉伸屈服强度	kPa	≥	31.5	30.5	28.5	31.5	30.5	28.5	31.0	30.0	28.0
悬臂梁冲击强度（23℃）	J/m	≥				16					
软化点（维卡）	℃	≥				147					
洛氏硬度（R 标尺）		≥				95					
鱼眼	个/1 520 cm^2										
	0.8 mm								0～4.0		
	0.4 mm								4.1～8.0		
									8.1～16		
									0～20		
									21～40		
									41～61		

表 3.10-5　聚丙烯性能（新）分类

聚丙烯分类	结晶度/%	密度/$g\cdot cm^{-3}$	热变形温度/℃	拉伸强度/MPa	伸长率/%
无规聚丙烯	0	0.85	—	—	—
低密度聚丙烯（低结晶）	30	0.87	60	18	≥600
中密度聚丙烯（常规）	45～60	0.88～0.90	90～112	25～36	400～600
高密度聚丙烯（高结晶）	70	0.91	130	41	50
理想值	76	0.915	140	44	30

聚丙烯均聚物的结晶度主要由聚合物主链的构型规整度来决定。聚丙烯分子链的立体化学性质可极大地影响聚丙烯树脂的结晶度，而结晶度同样会影响纤维的抗拉强度以及黏合性能，总之构型规整度越高，纤维的强度越大，黏合温度也越高。纤维用聚丙烯的等规度要求高于 95%，随着纺丝速度的提高要求等规度高于 97%。

（2）分子量及分子量分布

1）聚丙烯树脂的分子量及其测定　聚丙烯树脂的分子量是用熔体流动速率（MFR）或熔体流动指数（MFI）来测定的。按照 ASTM 标准即熔融聚合物在 230℃和恒定的压力下熔体流经规定孔径和长度的毛细孔时在 10 min 内的流量(g/10 min)。根据成纤方法、纤维生产工艺及产品规格选用不同熔融指数的聚丙烯树脂，如膜裂纤维的熔融指数通常为 4～7；生产粗旦纤维、普通短纤维及对纤维强度有一定要求的纤维时 MFI 在 10～20 范围内；一般纺织用长丝和短纤维(2.5～6.5dpf) 的熔融指数通常在 20～30；高速纺丝（纺丝速度大于 2 000 m/min）且生产细旦纤维（dpf≤1）或复合纺丝时要求熔融指数较高，通常聚丙烯树脂的 MFI 在 35 以上。当用熔喷纺粘工艺生产无纺布时 MFI 在 100～1 600 之间。此外在有机颜料色母粒纺丝时为了保证色泽的鲜艳要求在较低的温度下进行纺丝，这时也需要熔融指数较高的聚丙烯树脂。聚丙烯分子量与熔融指数的对应数据见表 3.10-6。

表 3.10-6　熔融指数与分子量的对应数据

聚丙烯树脂牌号	3-92	70218，901119	70218，921202	ZS
聚丙烯树脂产地	德国	中国辽化	中国辽化	中国金山石化
相对分子质量 M	176700	154800	161200	151500
熔融指数 MFI	11.69	21.91	17.18	25

应用不同的溶剂将聚丙烯溶解后进行聚丙烯分子量的测定。通常使用的溶剂有十氢化萘、四氢化萘和 1，2，4-三氯代苯等。应用十氢化萘为溶剂、在 135℃进行测定时，其特性黏度的计算公式为：

$$[\eta]_{DEC}=1.07\times10^{-4}M_v^{0.8} \qquad (3.10\text{-}2)$$

式中，$[\eta]_{DEC}$为聚丙烯在十氢化萘溶剂中的特性黏度；M_v为黏均分子量

2）聚丙烯树脂的分子量分布　聚合物分子量的多分散性采用重均分子量（M_w）与数均分子量（M_n）的比值来表示。工业聚丙烯的比值为 5～12，纤维用聚丙烯的分子量分布要求窄，比值通常为 3.5～7。聚合物的分子量分布取决于所使用的催化剂种类以及聚合工艺条件。使用齐格勒－纳塔(Ziegler－Natta，Z-N）催化剂生产的聚丙烯树脂，其分子量分布很宽，添加茂金属催化剂可直接在反应釜中制造分子量分布较窄的聚合物树脂，见表 3.10-7。

以往为了减少用常规 Z-N 催化剂生产的聚合物的分子量分布，采用了一种称作“受控流变学（CR）”的工艺方法，这种 CR 工艺是将过氧化物加到树脂中随即进行挤出和造粒。过氧化物通过化学作用将聚合物分解为分子量分布较窄而熔体流动速率较高的聚合物料。聚合物熔体的起始流动速率与其最终流动速率之间的差距越大，分子量的分布就越窄。

表 3.10-7 不同催化剂系统聚丙烯树脂的分子量及分子量分布

催化剂系统	熔体流动速率（MFR）	用途	重均分子量 M_w	数均分子量 M_n	多分散性 M_w/M_n
Ziegler - Natta	35	纺黏纤维	152 000	60 000	2.5
二茂金属络合物	35	纺黏纤维	137 000	71 000	1.9
Ziegler - Natta	1 200	熔喷织物	93 000	36 000	2.6

聚丙烯树脂的分子量分布会影响纤维的加工性能和结构性能。分子量分布宽时，聚丙烯熔体更富有弹性，孔口膨化现象严重，熔体的拉伸黏度较高，使纺程的应力较大，过大的应力影响熔体的可纺性。分子量分布窄时，纺丝温度变化的范围小，熔体的流变性能稳定，可纺性较好。表 3.10-8 显示了聚丙烯分子量分布对熔体性质的影响。当分子量相近而分子量分布宽时，聚丙烯的抗拉强度和断裂伸长率减小，脆性增大，但熔体的黏度会有所增加。

表 3.10-8 聚丙烯分子量分布对熔体性质的影响

M_w/M_n	[η] / (L/g)	熔体流动速率 / (g/10 min)	熔体黏度（230℃）/10^{-5}Pa·s
4.6	1.48	9.58	2.9
12.1	1.68	5.86	4.4

（3）聚丙烯熔体的流变性能

聚丙烯熔体的流变性能可以应用锥板式黏度计在恒定应力下测定拉伸黏度与剪切黏度的关系或应用毛细管流变仪测定流变数据如剪切黏度、孔口膨化、黏流活化能等来了解聚合物在加工过程中各种因素相互之间的关系。图 3.10-8 所示为不同熔融指数的聚丙烯树脂在低剪切应力范围下黏度变化的情况。图中表示随剪切应力的增加，黏度无甚变化。

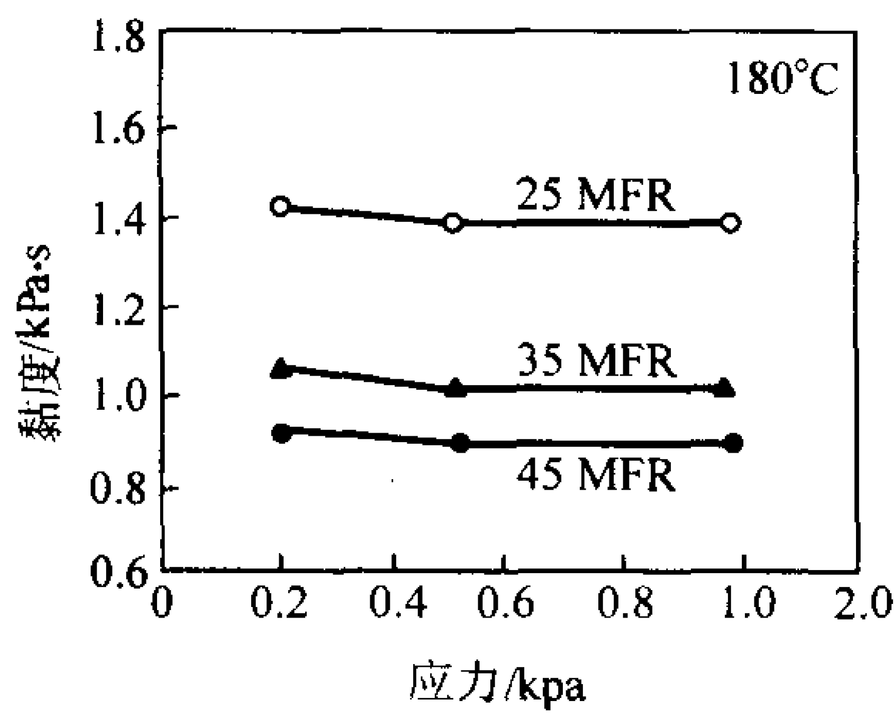


图 3.10-8 三种不同分子量分布的聚丙烯树脂的黏度

聚丙烯结晶度高、密度低，熔点也较高，热传导性差（聚丙烯的热性质参数见表 3.10-9），在加热熔融时需要的热量也多，在冷却定形时释放的热量也多，这些都为制造聚丙烯纤维的加工设备及加工工艺参数的制定提出了要求。

表 3.10-9 聚丙烯热性质参数

聚合物名称	定压比热容 /kJ·(kg·K)$^{-1}$	熔点 /K	熔化潜热 /J·g^{-1}	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$
聚丙烯	1.8 ~ 1.9	456	209 ~ 259	0.12 ~ 0.24
高密度聚乙烯	2.3	414	268 ~ 300	0.46 ~ 0.52

应用熔体流动指数（或称熔体流动速率）来间接表示聚丙烯的分子量，亦即在 230℃、21.6 N 的压力下，在 10 min 内熔体通过孔径为 1mm 毛细孔的流出量，熔体流动指数的单位为 g/10 min，聚丙烯制品的应用方向不同，所要求的熔融指数的大小也不同，见表 3.10-10。

表 3.10-10 聚丙烯制品与熔体流动指数的关系

制品名称	管、板	双轴拉伸薄膜	单丝，扁丝	吹塑薄膜	常规纺普通纤维	高速纺细旦丝	熔喷无纺布
熔体流动指数	0.15 ~ 0.85	1.0 ~ 3.0	1.8	8 ~ 12	15 ~ 20	≥35	约 800

（4）聚丙烯纤维树脂专用料性能、牌号、产量和产地

1）高速纺丝用聚丙烯专用料　用于高速纺丝的聚丙烯的熔融指数比较高，一般要求 MFI≥35，分子量分布也较窄，一般要求分子量分布指数小于 3。应用高速纺丝工艺可以生产细旦、超细旦聚丙烯纤维，目前聚丙烯低弹丝（DTY）和一步法牵伸丝（FDY）的生产工艺已经纯熟，应用该专用料纺丝速度可以达到 2 500 ~ 3 000 m/min，有的可以超过 3 000 m/min，产品质量也比较稳定。表 3.10-11 列出了企业使用的部分高速纺丝专用聚丙烯树脂。

表 3.10-11 2000 上半年高速纺丝专用聚丙烯树脂生产情况　t

牌号	产量	生产企业
Y3000		上海石化
H30S	130	抚顺、独山子、茂名
		福建、大庆、大连
		西太平洋、九江
JLH30S	3 372	济南
H30S-1	544	抚顺
H30S-2	4 690	抚顺
总计	9 915	

2）常规纺聚丙烯纤维专用料　常规纺聚丙烯纤维专用料主要是提供给常规纺丝工艺生产用料，如用于生产 BCF、短纤维、扁丝等。提供地毯用 BCF 和短纤维的聚丙烯纤维专用料的熔融指数较低，一般在 12 左右。扁丝的聚丙烯主要用于编织制品，如通常用于化工产品、肥料以及农副产品的包装袋，还可用于集装箱包装袋和柔性袋等。表 3.10-12 列出了此类专用料的牌号、产地及产量。

表 3.10-12 2000 年上半年聚丙烯纤维专用料的牌号、产地及产量　t

牌号	用途	产量	生产企业
70218	纺丝（耐光）	5254	辽阳
3702	耐紫外线		燕山
70312	丙纶纺丝	626	辽阳
70318	丙纶纺丝	2838	辽阳
PPH - Y - 140	复丝短纤		大连
CS820	复丝短纤		广州
LS60，S600	复丝短纤	189	兰港，扬子
LS70，S700	复丝短纤	2722	兰港，扬子
S800	纺织纤维	8687	兰港，扬子，广州
YS830	纺丝	2010，125	洛阳

续表 3.10-12

牌号	用途	产量	生产企业
S902	纺丝		洛阳
Y3700C	纺丝		上海石化
3701	地毯丝		燕山
Y350	纤维		上海石化
Y1200	短纤维		上海石化
F30S	短纤维	137	独山子，湖南长盛，天津，西太平洋
Y1600	粗旦丝	14 722.14	上海石化
Y2000	粗长纤维	1 765	上海石化
Y3500	扁丝薄膜	1 149	上海石化
Y600	撕裂纤维		上海石化
C30S	撕裂纤维	24	武汉，抚顺，九江
V30S	丙纶	5 138	天津，抚顺，茂名，福建，大连，九江
JLV30S	丙纶	97	济南
总计产量		45 358.3	

3）无纺布专用聚丙烯树脂　无纺布用聚丙烯树脂的熔融指数的范围很广，加工工艺不同，熔融指数也不同。表 3.10-13 列出了不同企业生产的无纺布用聚丙烯树脂的牌号和产量。

表 3.10-13　2000 年上半年无纺布专用料　t

牌号	产量	生产企业
70260		辽阳
71035	460	辽阳
S900	246	兰港，洛阳，广州，燕山
Z30S	36 727.2	抚顺，茂名，独山子，天津，湖南长盛，大连西太平洋，福建，九江，大庆，武汉
3LZ30S	5 687	济南
Z30S1		独山子
总计	43 115.2	

4）烟用丝束专用聚丙烯树脂　属于纤维级，也可用于生产短纤维等，如扬子石化牌号为 5800 的聚丙烯树脂具有复丝和短纤维加工性能好的特点，适合于高速纺丝，广泛用于地毯、土工布、无纺布的原料。表 3.10-14 列出了部分企业生产的烟用丝束用聚丙烯树脂的产量和牌号。

表 3.10-14　2000 年上半年烟用丝束专用料情况　t

牌号	产量	生产企业
71720		辽阳
71723		辽阳
71735	9 556	辽阳
71735B		辽阳
71735C		辽阳
YS820	2 867.6	洛阳
Y2600		上海石化
Y2600T	11 883.1	上海石化
3804		燕山
Z30S	481	中原
5800	2 000	扬子石化
总计	26 787.6	

5）聚丙烯土工布专用料　土工布种类很多，有机织物、经编织物、非织造织物、网状物、土建晒栏和复合制品等，由于产品不同、生产工艺不同以及产品的结构特点不同，所用树脂的牌号也有所不同。丙纶作为土工布因熔点低，通常用于温度较低的场合，但是丙纶具有耐酸碱性好、密度小的特点，在价格、节约能源和环境保护等方面的优势以及通过改性，抗紫外线、高强低伸土工布专用丙纶树脂的产生，使丙纶在土工布领域的应用更加广泛。表 3.10-15 列出了用于生产土工布的聚丙烯树脂的牌号和生产企业。

表 3.10-15　土工布专用聚丙烯树脂分类

牌号	适用范围	熔融指数	生产企业
F401	扁丝机织，土工格网	2.5	扬子石化
F401H	扁丝机织	3.0	扬子石化
S700	长丝机织	13.0	扬子石化
2401	扁丝机织	2.8	燕山石化
3701	长丝机织	13.5	燕山石化
3702	长丝机织	13.5	燕山石化
2040	无纺、土工布，长丝机织	35	燕山石化
T30S	扁丝机织，土工格网	3.0	上海石化
2600	长丝机织	16.0	上海石化
3600	无纺，长丝机织	35.0	上海石化
T30S	扁丝机织，土工格网	3.0	齐鲁石化
H30S	无纺，长丝机织	35	抚顺石化
5014	扁丝机织	3.3	辽阳石化
5016	扁丝机织	5.0	辽阳石化
7018	长丝机织	18	辽阳石化
7028	无纺	35	辽阳石化
S900	无纺	35	广州石化
S900	无纺	35	洛阳石化
8200B	无纺，长丝机织	20	洛阳石化

1.2.2　聚丙烯纤维的性能

1）聚丙烯纤维的外观　通常聚丙烯纤维呈白色，可以根据需要生产具有有光、半消光或消光的纤维。由于聚丙烯纤维难以染色，通常加入色母粒进行纺前原液染色，生产的聚丙烯纤维均为有色丝，使面料的色谱及花色受到限制。常规聚丙烯纤维由于单丝纤度较大，令人有一种蜡状的手感，影响了它的服用性能，限制了聚丙烯纤维在服用领域的发展，通常可通过变形加工来进行改善。近几年经过科学工作者的努力，通过对聚丙烯进行改性，不仅可以生产单丝纤度 dpf<1 的细旦、超细旦聚丙烯纤维，消除了纤维的蜡状手感；而且在解决聚丙烯纤维染色困难的问题上也获得了很大

的进展，为聚丙烯纤维的扩大应用做出了贡献。

聚丙烯纤维的截面一般呈圆形，根据性能要求可以生产异型截面的纤维如三叶形、中空纤维以及复合纤维等。

等规聚丙烯纤维的密度为0.90～0.91 g/cm^3，是合成纤维中最小的，从而其比体积最大，因此在纺织纤维中它具有最大的覆盖能力，见表3.10-16，而且与其他纤维的织物相比也是较轻的。

表3.10-16 几种纤维比表面积的比较

纤维品种	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	比体积 $/cm^3\cdot g^{-1}$	截面积 $/\mu m^2\cdot tex^{-1}$	与PP截面积之比/%	等效覆盖能力/tex
PA	1.14	0.88	877	81	0.42
PAN	1.18	0.85	725	78	0.43
PET	1.38	0.72	725	67	0.50
PP	0.90	1.09	1087	100	0.33
棉	1.50	0.67	667	56	—
羊毛	1.32	0.76	756	70	—
黏胶丝	1.52	0.66	658	60	0.66

2）聚丙烯纤维的力学性能 聚丙烯纤维的品种很多，规格品种不同其力学性能也不同。通常民用聚丙烯纤维的断裂强度为2.5～4.5 cN/dtex，伸长率为20%～70%；工业用高强聚丙烯纤维的断裂强度较高，要求在6 cN/dtex以上，有的可达到9 cN/dtex以上。由于聚丙烯纤维的吸湿率极小，因此在湿态下的强度几乎不受影响。聚丙烯大分子结构中无极性基团的影响，因此聚丙烯纤维的回弹性较差，只有轻微的回弹性。目前可应用特殊的纺丝成形工艺和中孔喷丝板制备三维立体卷曲高弹性聚丙烯短纤维。表3.10-17列出了聚丙烯短纤维的物理性能。此外聚丙烯纤维具有较好的韧度和耐磨性，这对于制作地毯和衬里材料都是必需的。

表3.10-17 部分纤维物理性能的比较

纤维品种	回潮率/%	热导率 $/kW\cdot(m\cdot K)^{-1}$	耐磨性	抗静电性	抗起球性	安全熨烫温度/℃
PP	0.03	6.0～8.4	优	良	良	250
PET	0.4	7.3～10.2	一般	较差	较差	320
PAN	1.6	8.0～11.2	—	差	—	—
PA	4.5	10.0～14.0	优	—	差	—
棉	8.0	17.5～24.5	良好	—	—	400
羊毛	16.0	6.4～8.96	—	尚好	尚好	200
黏胶丝	13.0	13.0～18.2	—	—	—	—

3）聚丙烯纤维的热性能 聚丙烯树脂的热性质主要受其构型规整度的影响，而聚丙烯纤维的热性质又进一步受纤维成形过程中形成的大分子取向度影响。

由于聚丙烯纤维具有最低的热导率，因此具有高的绝热性，在合成纤维中是一种很好的保温材料，见表3.10-18。聚丙烯纤维的玻璃化温度约在-17℃，所以当纤维处于-17℃时，仍能保持柔韧性和相对较高的强度。软化温度为140～150℃，熔点为160～175℃，比热容为1.9 J/(g·K)。

聚丙烯纤维是一种可燃烧的纤维，在火焰中先熔融后燃烧，离开火焰能自行熄灭或缓慢燃烧，通常聚丙烯纤维的极限氧指数LOI为18，自燃温度440℃，经阻燃改性后极限氧指数可提高到27，甚至有资料介绍经阻燃改性后聚丙烯纤维的极限氧指数可以达到35。

表3.10-18 几种纺织纤维的导热性能

纤维品种	相对指数	纤维品种	相对指数
（空气）	1.0	醋酯纤维	8.6
聚丙烯纤维	2.8	黏胶丝	11.0
聚氯乙烯纤维	6.4	棉	17.5
羊毛	7.4		

4）聚丙烯纤维的光老化性能 聚丙烯纤维在无氧存在下对热很稳定，即在350℃以下仅有微小的降解，但聚丙烯纤维的大分子由C—C键连接，而C—C键的键能约为260 kJ/mol，经变换后相当于波长为465.8 nm的光子能量，而日光中有90%以上的波长在400～800 nm之间，因此大分子特别容易因热和氧的存在而产生催化加速作用使聚丙烯纤维在日光下发生裂解，使聚丙烯纤维的耐热性、产品的物理性能变差，所以防止聚丙烯纤维的热氧化降解是很重要的。经过多年的研究，目前已成功地研制出在聚丙烯原料中加入抗氧化剂和光稳定剂（紫外线稳定剂）化合物来抑制聚丙烯纤维的光老化性。

聚丙烯原料中加入的抗氧化剂和光稳定剂是由多种化学物品组成的，包括能终止聚合物氧化连锁反应并能产生比较稳定的自由基的抑制剂或称自由基清除剂（如大量的有机物质以及双酚类物质）；能降低热和光氧化引发速率的过氧化物分解剂（如硫、磷和氮的有机化合物）；降低聚合物对光能量吸收的紫外线吸收剂（如无机紫外线吸收剂氧化锌、炭黑、颜料、有机紫外线吸收剂羟基二苯甲酮的衍生物）；以无害的方式将聚丙烯体系中会引起体系中某些基团氧化裂解的能量消耗掉的能量猝灭剂，通常称为“活性稳定基”（如N-甲基取代吡啶衍生物、镍镉化合物以及受阻胺的硝基化合物）；将一些能催化加速聚丙烯氧化速率的微量金属离子转变成无害的有机金属化合物的金属减活剂（如金属络合物草酰替苯胺、草酸、二酰肼等）；消除由于残余催化剂与酚类抗氧剂反应生成的HCl而引起催化降解。而这些稳定剂组合产生的协同效应是一个值得研究的课题。

5）聚丙烯纤维的耐化学试剂性能 聚丙烯纤维具有非常卓越的耐酸、碱、盐等化学试剂性能；受有机溶剂的影响较大，如在高于100℃下，聚丙烯纤维能溶解在二甲苯、四氯乙烯、石油溶剂、十氢萘、四氢萘和1，1，2，2-四氯乙烷等有机溶剂中。

此外聚丙烯纤维具有较好的抗霉菌、抗微生物和抗昆虫的性能，与其他合成纤维相比它在生物体内的降解极小，而且对人体的皮肤无刺激作用，这一性能大大扩展了聚丙烯纤维在医用领域的应用。

6）聚丙烯纤维的电性能和摩擦性能 聚丙烯纤维的体积比电阻为6.5×10^{16} Ω·cm，介电常数为2，是一种具有卓越绝缘性能的纤维材料。当聚丙烯纤维之间或聚丙烯纤维与其他纤维相互摩擦时，会产生静电，聚丙烯纤维一般带负电荷。

聚丙烯纤维同金属、瓷器等表面接触时的摩擦系数很高，静摩擦系数又高于动摩擦系数。

2 聚丙烯纤维品种

2.1 聚丙烯短纤维

聚丙烯短纤维可纺制成粗纺纱、半精纺纱和精纺纱，大量应用于家用纺织品中。聚丙烯短纤维与其他纤维混纺制成混纺纱用于针织服装；聚丙烯短纤维也用于无纺布、香烟过

滤嘴；超短聚丙烯短纤维是造纸的良好原料；在水泥防裂增强用纤维方面聚丙烯短纤维的应用量也很大。

2.1.1 常规聚丙烯短纤维

常规聚丙烯短纤维的单丝纤度一般在 0.15 ~ 2.2tex 范围内，根据品种的不同而不同，如常规棉型短纤的纤度为 0.15 ~ 0.27tex，可以在棉纺设备上进行纯纺或混纺，其产品用于机织或针织可生产内外衣、运动衣等；目前生产的 0.1tex 细旦短纤维更有利于发挥细旦丙纶蓬松、保暖、覆盖面大以及芯吸效应的特点；毛型短纤的纤度为 0.3 ~ 0.6tex，在毛纺设备上可以进行纯纺或混纺，其产品主要用于生产毛毯、簇绒地毯、割绒地毯、手工毛绒及起绒织物等；单丝纤度较大的丙纶短纤维主要用于填充料、无纺布和针刺地毯。地毯型短纤的纤度在为 0.7 ~ 2.0tex，5.0 ~ 13.0tex 特粗短纤维用于针刺非织物。短纤维的切断长度为 60 mm、90 mm、120 mm、150 mm 等多种。

通常纤维的截面呈圆形，现在根据纤维性能的要求开发了三叶、三角、中孔等多种异型截面的纤维。为增加纤维之间的抱合力，每厘米纤维中有 3 ~ 5 个卷曲。20 世纪 90 年代推出的永久性螺旋三维卷曲丙纶短纤维有着与羊毛一样的结构，是一种极好的填充材料及保温材料。目前较多纤维采用纺前原液染色，随着技术的进步，聚丙烯纤维染色困难的问题已基本得到了解决，以及结合聚丙烯纤维单丝细旦化、功能化的技术，大大扩展了聚丙烯纤维在服用领域中的应用。

目前市场上供应的聚丙烯短纤维的物理力学性能指标见表 3.10-19。

表 3.10-19 聚丙烯短纤维的物理力学性能

性能	单位	数值
密度	kg/m³	0.91
纤度	tex	0.15 ~ 2.0
卷曲数/cm		3 ~ 9
干强	mN/tex	224 ~ 625
湿度（干强百分率）	%	100
伸长率	%	20 ~ 140
弹性模量	mN/tex	134 ~ 446
钩接强度	%	80 ~ 100
打结强度	%	90 ~ 95
抗加捻性	级别	25 ~ 35
回潮率（21℃，RH65%）	%	0.01 ~ 0.1
回潮率（21℃，RH95%）	%	0.1
热空气收缩率（100℃，30 min）	%	0.5 ~ 2.5
软化点	℃	140 ~ 160
熔点	℃	165 ~ 175

应用不同规格的聚丙烯短纤维可以纺制不同的纱线。

1）粗纺纱　用纤度为 0.66tex、长度为 135 mm 的纤维可制成 200 ~ 125tex 的纱，是装饰织物的原料；用纤度为 1.65tex、长度为 60 mm 或 90 mm 的纤维可制成 6.25 ~ 200tex 的纱，是地毯的原料。应用聚丙烯短纤维粗纺纱织成的地毯具有高于 4 万次摩擦次数的优良的耐磨性，且易清洗，具有良好的保存性。当用作毛圈地毯中的绒头纱时表现出良好的蓬松性和覆盖性。

2）半精纺纱　用纤度为 0.38 ~ 0.66tex、长度为 60 mm 的纤维可制成 200 ~ 100tex 的纱，是毛毯和装饰织物的原料；用纤度为 1.65tex、长度为 135 mm 的纤维可制成 200tex 的纱，可作为簇绒地毯的原料，用于生产簇绒地毯的 3 股 200tex 的聚丙烯半精纺纱其强度远高于同样规格的黏胶纤维半精纺纱的强度，便于加工，而且织物很蓬松有明显的凸型外观。

3）精纺纱　已成功用于提花和未割断的绒头装饰机织物。用纤度为 0.38 ~ 0.66tex 的聚丙烯短纤维可以开发各种规格的精纺纱，如应用纤度为 0.66tex、长度为 60 mm 的纤维可制成 50tex × 2 mm 的纱，作为绒的经纱；用纤度为 0.38tex、长度为 90 ~ 120 mm 的短纤维可纺制成 25tex × 2 mm 的精纺纱。聚丙烯短纤维的精纺纱强度较高，因此其织物容易加工，而且手感柔软。此外应用聚丙烯及其他纤维混纺的精纺纱将进一步提高加工性能。

4）聚丙烯短纤维的混纺纱　混纺各成分的所有使用性能应尽可能接近于最终产品的所有要求性能。聚丙烯纤维可以与棉或黏胶以 80/20、60/40、40/60、20/80 的质量比制成棉型双组分混纺纱用于制备针织物，但由于织物表面起毛起球的原因，一般以 40/60、20/80 的质量比制成双组分混纺纱最适合制作针织内衣。聚丙烯短纤维可以与羊毛或黏胶以 80/20、60/40、40/60、20/80 的质量比制成毛型双组分针织产品，但随着聚丙烯纤维含量的增加使织物的韧度和刚性增加。以 50:50 比例混纺的羊毛/聚丙烯混纺纱生产的针织外衣的质量较好，但穿着一定时间后会起球，而影响外观。聚丙烯短纤维还可以与羊毛、棉、黏胶或其他合成纤维（如聚丙烯腈纤维、共聚酯纤维、聚酯纤维等）进行双组分或三组分混纺制成混纺纱应用于机织物。

2.1.2 烟用聚丙烯短纤维

烟用过滤嘴的材料主要有二醋酸纤维素纤维（CA）和聚丙烯纤维（PP）。二醋酸纤维素大分子具有特殊的形态结构和化学组成：主链含有氧环结构以及大量的强极性醚键（—O—）和酯键（—COO—），由于氧环结构的存在赋予大分子链的刚性，因此在作为烟用过滤嘴材料时表现出良好的填充性；由于大量极性键的存在使烟用过滤嘴有较好的截滤性能，同时醋酸纤丝束滤嘴具有很好的弹性和热稳定性，无毒、无味，既能减少烟气中的有害物质又使卷烟不失其口味，目前在中、高档的烟中都应用二醋酸纤维素纤维作为香烟过滤嘴。但是由于二醋酸纤维素纤维的生产成本高、优质木浆的资源逐年贫乏以及生产中的“三废”污染问题等也迫使人们去开发烟用过滤嘴的新材料。由于聚丙烯纤维的资源丰富、加工简单、成本低廉，且具有无毒、密度小、比表面积大、化学稳定性好的特点以及在用作香烟过滤嘴时能有效地截留烟气中的自由基，其效果优于醋酸纤丝束，因而使香烟过滤嘴用纤维成为丙纶纤维的一大用途。但是由于聚丙烯纤维本身大分子的结构特点，使其在应用中存在着一定的缺点，如缺乏二醋酸纤维素过滤嘴的醇香口感、纤维强度高、切割弹性大、成形过程中静电较大以及对焦油的截滤性能相当差等。在工艺上，聚丙烯丝束成棒率低、滤嘴接装率和硬度低、气阻小，目前主要用于低档烟的接装。

通过物理和化学方法对聚丙烯纤维进行改性以提高聚丙烯短纤丝束香烟过滤嘴对焦油的截留性能。

物理改性的方法是通过改变丝束中单丝的旦数来改善滤嘴对焦油的截滤性能，一般单丝旦数减小使滤嘴压降增大从而焦油的截滤量越多。但是当单丝旦数过小、滤嘴吸压阻过大，会影响滤嘴的质量。此外采用异纤度的复合滤棒即滤嘴轴心采用粗旦单丝、滤嘴外围采用细旦单丝，使滤嘴中心的压力降小一些，而滤嘴外围阻力大一些，从而提高了过滤性能也改善了抽烟质量。制备三叶异型截面的聚丙烯纤维也是改善过滤性能的好方法，三叶异型截面增加了过滤的比表面积、提高了纤维的孔隙率，提高了滤嘴对焦油的截滤性能。目前较多的生产商采用此种方法。另一种物理改性的方法是将具有吸附性能的材料如麦饭石、壳聚糖等纳米量级的粉体

加入到纤维中去，由于它们对焦油具有良好的过滤作用或由于纳米粒子非常高的比表面积的特点或具有物理吸附以及化学吸附的作用，使过滤嘴香烟的烟气焦油量下降。目前国内外较普遍采用的物理改性方法是将聚丙烯纤维进行特殊处理使其成为带有500～3 000 V静电的驻极体，可以主动捕获烟气中的带电粒子，从而减少烟气中的有害物质如焦油、尼古丁、一氧化碳等，该方法的过滤效率非常高，较二醋酸纤维素纤维和纯聚丙烯纤维滤嘴的过滤效率高出1～1.2倍。

化学改性的方法大致有两种，一种是通过化学反应或共混改性将极性基团接枝到聚丙烯纤维的大分子上去，这些极性基团对烟气中的某些有害物质具有化学亲和力，从而达到提高过滤性能的目的。但在进行改性的同时要注意对卷烟烟味的影响。另一种方法是把对低沸点的醛类物质以及焦油有较大程度吸附能力的新型组合助剂替代原有的普通纺丝油剂，当纤维加工过程中进行上油时在纤维表面形成大量的具有良好吸附功能的极性基团，吸附烟气中的有害物质，从而提高过滤性能，如在滤嘴液体添加剂中加入1.3%的马来酸后，使成形的滤嘴的过滤效率较原来提高了15%。

2.2 聚丙烯长丝

用于常规纺织品的聚丙烯纤维长丝一般分为光滑的长复丝（拉伸丝）和加弹变形长丝。细旦聚丙烯长丝的单丝纤度为0.07～0.12tex，束丝纤度一般有5.6tex、8.4tex、11.0tex、16.5tex，单丝根数有60tex、72tex、96tex、144根等。常规的束丝纤度为5.6tex、8.4tex、11.0tex，单丝根数有16tex、25tex、33根等。

1）纺织用聚丙烯光滑长复丝、变形丝　一般聚丙烯长丝丝束的纤度为5.6～11.0tex，以前应用较多的是16～33根单丝，平均dpf约为0.33tex，应用于生产经编针织物或棉毛布；聚丙烯长丝的强度约为40cN/tex，伸长率为38%，但经过纺前原液染色后强度都会下降，约下降15%～20%。目前由于dpf<0.1tex的细旦、超细旦聚丙烯纤维的研究开发成功，为聚丙烯纤维应用于服用领域开辟了广阔的前景。

2）聚丙烯变形丝　聚丙烯纤维是热塑性纤维，所以聚丙烯长丝（POY或UDY）通过加捻变形加工成为聚丙烯变形丝用于针织物。聚丙烯的变形丝包括高弹丝和低弹丝，以前生产高弹丝较多，高弹变形长丝经过加捻有Z捻或S捻。聚丙烯变形丝的强度约为35 cN/tex，伸长50%，但经过纺前原液染色后强度都会有下降，约下降12%～25%。粗旦变形长丝采用填塞箱卷曲加工，细旦变形长丝采用加捻变形的方法加工。聚丙烯变形丝的纤度一般为4.4～22tex，聚丙烯变形丝大多用于针织内衣、针织外衣和长统丝袜，4.4～11tex的变形丝用于制造双罗纹内衣、男式汗衫和妇女长衬裙；8.2～64.3tex的变形纱用于内衣或外衣面料的原料，8.4～70tex的变形丝用于制造仿针织布、针织套衫、礼服、运动衫和童衣以及各种袜类，如毛巾袜、男女、儿童短袜。此外5.5～18.7tex的聚丙烯扁丝和变形丝和1.54～1.76tex的聚丙烯长丝可以分别用来织造男用短筒袜和精细妇女长筒袜。聚丙烯长丝和低特丝束的主要用途见表3.10-20。

表3.10-20　聚丙烯长丝和低特丝束的主要用途

长丝的纤度/tex	应用
1.54和1.65、1.76	长统女袜（小腿）经编针织物
3.3、4.4	30/10经编针织物，40/10经编针织物；14/12经编针织物（汗衫）；长统女袜（扎袜口、袜跟、袜头）
5.5	50/15经编针织物；长统袜（扎袜口、袜跟、袜头）；精细织物；雨伞织物；50/24经编针织物；妇女和男式内衣
8.25、9.1	75/24、90/24男袜；紧身织物
11.0	妇女和男式内衣
18.7	170/20男袜
19.8	180/15，180/30紧身织物
62.7	570/120地毯的经纱
110.0	1 000/52室内装饰织物及地毯

为进一步仿真、超真，国内外已有纺制微细旦丙纶三叶异形复丝的报道，该产品具有手感柔软、光泽柔和、导湿性、抱合性及蓬松性好等优点，可赋予织物仿真丝和仿羊毛的风格。以MFI为35～38的聚丙烯切片为原料，可得到异形度50%～60%的三叶异形丝。由于细旦丙纶异形丝的表面积大，冷却速率快，纺丝张力大，导致纤维的取向和结晶度高。以分子量分布较窄的原料进行纺丝，异形度随纺丝温度的升高而明显下降，随泵供给量的增大而提高。卷绕丝的屈服伸长和断裂伸长均随泵供给量的增大而提高。也有报道用三叶有光短纤制造绒头纱。在织物仿真领域也有将丙纶和其他天然纤维混纺的报道，将纺前着色的抗菌细旦丙纶经纱和100%真丝纬纱交织，制成了具有真丝织物美感的机织物。这种经纱可使织物在强季风季节地区满足防腐、防霉的要求，还可赋予织物强度和可洗性，而不损失织物的悬垂性、光泽和柔软手感。

3）粗旦聚丙烯长丝　粗旦聚丙烯长丝一般指纤维的纤度大于33tex，通常采用FOY或UDY生产工艺，其中以UDY工艺生产的产品占70%。目前用该工艺生产的设备较陈旧，产品质量较差。该产品主要用于织带业，是箱包布、装饰布、衬里布和过滤布的重要原料。

4）产业用高强度聚丙烯长丝　通常对于不同分子量的聚丙烯经熔融挤压纺丝，采用一步法或二步法工艺路线、调节不同的加工工艺可得到不同强度的聚丙烯纤维，使其适合于不同的应用领域。一般来说，强度为30～50 cN/tex的纤维可作学生书包、玩具、装饰与假毛发等；强度为40～60 cN/tex的纤维可作化工滤材、土工布、一般帆布、篷布、绳带、中高档箱包布；强度为60～70 cN/tex的高强丝可用作大包装袋吊装带、汽车安全带、特种帆布、绳子、过滤布。

2.3 聚丙烯膜裂纤维以及扁丝

聚丙烯扁丝是一种较新的纺织原料，可以用于针织和机织。扁丝的横截面基本上呈矩形，通常扁丝的宽度为2.5～6 mm，细旦扁丝的宽度为1～1.5 mm，厚度通常为20～50 μm，细度约为11tex，可以是全透明的、半透明的或是不透明的。用于织造的扁丝，大多经受7～8倍的拉伸倍数，强度为40.2～45 cN/tex，伸长为15%～35%。聚丙烯扁丝较早就被应用于制备一些低档次的用品如麻袋、包装材料、簇绒地毯底布和工业织物如高压打包机用的打包带、绳索、粗缆等，目前已在纺织行业中表现出具有极大的潜在市场，特别是在装饰用纺织物中。目前又开发出一种新的用途即地面覆盖材料，可用于防水防潮、防霉，大量用于装潢、装饰、衬里等纺织品以及农业、园艺、水产业、采矿业、军事工业和水土保持等。长丝型扁丝包括扁平的扁丝、折叠的扁丝、撕裂的扁丝和原纤化扁丝。大多数的细度范围为110～133tex，应用于绳索的扁丝的纤度较粗为2 000～6 000tex。

扁平聚丙烯扁丝的纤度为44～66tex，可以用作各种装饰织物以及家用装饰织物中的花色线，由于强度高因此该产品具有较好的使用价值。纤度为132tex的较粗的聚丙烯扁

丝，可以用作簇绒地毯的底布，也可用作地毯衬布的经纱或纬纱。由于聚丙烯纤维不易霉变，用作室内地毯时使用寿命较长。扁平聚丙烯扁丝通过机织或针织生产仿皮草产品，应用很广泛。

撕裂聚丙烯扁丝一般是纤度为33tex的无捻丝，纺织加工前要进行加捻。裂膜聚丙烯扁丝也可用作各种装饰织物以及家用装饰织物中的花色线，可以用作增强针刺地毯的机织织物；用作装饰织物时其加工比扁平聚丙烯丝更容易。

原纤化聚丙烯扁丝其单丝的纤度为0.55～0.88tex，纱的总纤度在33tex以上，可以代替许多规格的纱。使用原纤化聚丙烯扁丝前需要进行加捻，捻度为每米120～150捻。应用纤度为33～132tex的原纤化聚丙烯扁丝可以用来编织室内装饰织物；264～292tex的扁丝可用于编织地毯和其他铺地织物的经纱或纬纱；当扁丝的纤度达到792tex时，可以用作多种地毯的绒头材料。

2.4 聚丙烯变形纱

聚丙烯变形纱（BCF）在家用纺织品中的应用范围很广。粗旦聚丙烯变形纱广泛用于簇绒地毯中。通常簇绒地毯丝束的总纤度为248～415tex，单丝纤度为1.67～3.3tex，如应用经过机械变形的132tex/72f的长丝三股合股作为簇绒地毯的原料，该种地毯具有丰满的绒头和良好的覆盖性以及可加工性，但是丝束的形变回复性较聚酰胺丝束差。此外这种原料还可以用来编织圈绒地毯。经变形的扁平聚丙烯长丝可以用作机织和针织家具装饰织物的经纱以及作为机织和针织的长毛绒绒头。目前还开发了33tex/48f、44tex/64f的细旦变形丝用于针织织物和机织装饰织物的经纱。原液染色丝束通过双色或三色的变化可以织出色泽鲜艳的各种地毯。

应用经过空气变形的、单丝纤度为0.66～1.1tex的聚丙烯丝束可以制成具有良好使用价值的室内装饰织物，由于其具有高的耐磨性能、良好的手感和丰满的外观等，可以用于生产具有弹性的汽车内装饰、室内装潢织物等。普通聚丙烯长丝制得的变形丝的纤度为130～600tex，用于室内机织装饰织物中的花式纬丝，若将具有不同颜色、不同变形效果的这种丝结合可以得到绚丽多姿的产品。BCF的加工工艺具有流程短、能耗低、产品质量稳定、劳动力省、产量高以及生产成本低等特点，今后将有较大的发展。

2.5 聚丙烯无纺布

无纺布亦称非织造布，它在纺织工业中的地位日益提高，在纺织工业产品中所占的比例越来越大，这主要由于它具有以下优点：无纺布的生产工艺先进、合理，适于加工各种纤维原料，生产工序短、成本低、生产效率高；产品品种多、实用性强；改善劳动条件等。聚丙烯纤维的无纺布可以按生产方法分类，也可以按用途分类。按生产方法分类，无纺布可以分为：干法、湿法、针刺、纺黏法、喷水成网布以及挤压－缝编成网等。按用途分类，无纺布可以分为用即弃型及耐用型两种。无纺布的应用量大、面广，主要用于地毯底布、覆盖物、滤布、寝具/家庭用品、棉絮、卫生用品、手术用品、包装、纸制品、土木/建筑、茶、咖啡袋等。在各种用途中，用途最多的是覆盖材料；而发展最快的是土工建筑、床上及家庭装饰用品方面，其次发展较快的是医用、装饰和土工用布。

丙纶干法无纺布可用作室内装饰用品，丙纶针刺无纺布大量用于办公室地毯、旅馆用地毯以及公共场所地毯的一次底布和二次底布等。采用热黏合工艺或针刺法生产的丙纶薄型无纺布（15～25tex）可以用作医疗和卫生用品，如妇女卫生巾、婴儿“尿不湿”面料，以及病人的床单、手术衣等。还可应用针刺法和纺黏法生产建筑用高速公路用的土工布；应用熔喷法生产过滤材料和吸油材料以及服装用衬布等。

用即弃型无纺布包括覆盖物、抹布等一次性应用的产品；耐用型无纺布包括家庭装饰和工业应用，如主要用于土工布，此外用于服装、鞋用布以及汽车用布、过滤布等。

2.5.1 聚丙烯针刺无纺布

1）聚丙烯树脂规格　生产纤度小于55tex的短纤维，一般可以选用熔体流动指数在25 g/10 min左右；当生产88～166texd的短纤维时，选用的熔体流动指数为5～12 g/10 min。美国埃克森公司无纺布短纤维用的树脂Escorene PP3114G，熔体流动指数为10 g/10 min，密度为0.905 g/cm³，分子量分布为4.2。

2）用途　用于针刺地毯、家庭装饰布、贴墙布、土工布、絮棉、地毯面纱以及制造色母粒的原料。

3）短纤维的品种规格和用途举例　应用的场合不同对短纤维的品种要求也不同，表3.10-21列举了它们的用途。

表3.10-21　聚丙烯短纤维的各种用途

规格/tex	品种	用　　途
15.6～16.7	棉毛型	尿布
16.7～66	棉型	工业用布
22～55	中长	人造革底布、地毯底布、床上用品、包装、铺路等
66	毛型	吸油、土工布
66/89/110/200	毛型	复合中空纤维絮毛
66～330	毛型	针刺地毯
67～170	毛型	装饰用布

2.5.2 聚丙烯纺黏（SB）无纺布

1）聚丙烯树脂规格　用于纺粘无纺布的聚丙烯树脂的熔体流动指数相对较高，一般为50～60 g/10 min，也可以是30～40 g/10 min。美国埃克森公司采用纺丝级聚丙烯树脂牌号为Escorene PP3235的可控流变树脂，熔体流动指数为35 g/10 min，密度为0.905 g/cm³，分子量分布为3.0。该原料不仅用于纺粘无纺布的生产，而且可用于卷绕速度为5 000 m/min的高速纺丝、纺牵一步法（FDY）、纺牵二步法生产全牵伸丝以及用于生产连续膨体长丝。

2）用途　纺黏法无纺布可用于家具布、服用长丝、特殊用途的单丝、土工布、用即弃型无纺布、茶叶袋、过滤布以及卫生用抹布等。PP3125为卫生食品级树脂，还可用于丙纶烟用丝束的生产。

3 聚丙烯纤维的应用

3.1 在服用纺织品中的应用

随着聚丙烯纤维细旦化、可染改性和各种功能改性技术的发展，以及由于聚丙烯本身所具有的密度小、织物比表面积大、保暖性好等优点，使聚丙烯纤维在服用纺织品中的应用范围不断扩大，以其特有的手感好、极好的芯吸效应、导湿透气性好且不吸水，可保持皮肤干燥，从而使纺织面料具有较好的舒适性和卫生性，甚至其性能超过纯棉织物，这些性能都使它能广泛地成为军用服、高性能运动服、防寒服、登山服、工作服和内衣、内裤、流行袜类的重要纺织面料。随着技术的进步，新功能、高性能丙纶纤维的研究成功，更为纤维在服用领域的应用开拓了市场。目前开发的丙纶纤维有超细或微细旦纤维、可染纤维、抗静电纤维、阻燃纤维、中空纤维以及理疗性纤维等。

3.2　在装饰及家用纺织品中的应用

聚丙烯纤维在装饰用纺织品及家用纺织品中的应用非常广泛，家用纺织品中的家具用布、沙发用布、床上用品、窗帘、娱乐场所用布；以及涉及到交通运输工具所用的装饰用纺织品，如汽车内座椅的面料、顶篷、成形地毯、车门内护；火车、轮船及飞机上的床上用品、沙发用布、座椅套布等。

近几年开发的三维卷曲聚丙烯短纤维可用于生产针织纱、室内装饰织物、半精纺挂毯、针刺地毯及汽车用无纺布，其性能优于常规的丙纶短纤维，从而提高了制品的质量和档次。由于较好的回弹性它还可以替代部分涤纶短纤维用于玩具、沙发垫、被服及枕芯的填充料。应用该方法生产的3.3dtex的长丝束可用于香烟过滤嘴烟；7.2tex、100 mm长的短纤维用于人造草坪。由于永久性螺旋三维卷曲丙纶短纤维具有优于玻璃纤维、膨胀聚苯乙烯的保温性能，而且无毒无害，是一种理想的保温材料。美国Phllips Fibers公司生产的聚丙烯改性纤维牌号为Alpla，具有优良的弹性用于汽车的内装饰布。

由于聚丙烯纤维本身的物理特性和化学特性，如质地轻、强度高、熔体着色不褪色、耐磨性好、抗污性好、抗霉抗菌力强以及表面静电小等优点，使它在地毯工业中得到了广泛的应用。表3.10-22和表3.10-23列出了聚酰胺纤维和聚丙烯纤维及其地毯的性能比较。据估计目前聚丙烯纤维在世界地毯工业中的占有率为30%。化纤地毯一般可以分为簇绒地毯、机织地毯及针刺地毯三大类。据统计，美国丙纶地毯占地毯总量的20%，而在西欧丙纶地毯的用量更大，如丙纶短纤纱簇绒地毯占地毯总量的33%，丙纶BCF地毯也占总量的33%。

表3.10-22　聚丙烯纤维与聚酰胺纤维及其地毯的性能比较

性能	聚丙烯纤维	聚酰胺纤维
密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.91	1.14
强度/$cN\cdot tex^{-1}$	40～66	40～66
回弹率（伸长3%）/%	90～100	95～100
弹性模量/$cN\cdot dtex^{-1}$	17.7～48.5	7～40
吸湿率/%	0	4.5
静电压/kV	≤1.5	≥4.5
（地毯织物密度949 g/m^2 时）		

表3.10-23　锦纶和丙纶地毯的性能比较

性能		丙纶针刺地毯	锦纶簇绒地毯	备注
热导率/W·（m·K）$^{-1}$		0.061 5	0.068 4	
吸声率	128 Hz	0.10	0.10	丙纶地毯厚度0.5 cm
	512 Hz	0.13	0.14	锦纶地毯厚度1.0 cm
	2 048 Hz	0.38	0.63	
地毯织物密度/$g\cdot m^{-2}$		270	340	丙纶地毯厚度0.42 cm
				锦纶地毯厚度0.70 cm

聚丙烯纤维在地毯中可以用作绒头纱、地毯底布、二级背衬。聚丙烯BCF膨体纱长丝主要应用在簇绒地毯生产中，还可用作绒头纱，生产的机织提花地毯色泽鲜艳、样式新颖；聚丙烯短纤维是生产针刺地毯的理想原料，由于质地轻盈大多用于汽车地毯，此外还可用作绒头纱。聚丙烯无纺布可以用作地毯底布或二级背衬。

3.3　在工业纺织品中的应用

聚丙烯纤维具有高强、耐酸、耐碱等性能，因此在工业中的应用很广泛，而且随着技术的进步，在工业用丝中应用的比例日益增加，如在汽车工业、建筑业、农业、造纸工业、制带工业中都有应用。应用聚丙烯纤维可以制作各种绳索、土工布吊带等普强、中强产品；应用于过滤水、化学液体、电镀液及饮料工业的过滤产品；应用于滤尘和滤油的针刺非织造过滤布。丙纶无纺布用作人造草坪以及汽车安全带、缆绳等高强产品。

从目前的消费趋势看，柔性的半成品散货集装袋（FIBC）、卫生保健品及其农用纺织品的用量大大增加，而铺地材料、土工布和建筑用纺织品、服装、医用及绳索产品的用量增加较慢，用于带子和捆扎带产品的用量呈下降趋势。

丙纶非织造布是一个新兴的领域，而在材料代用品和新应用方面，聚丙烯非织造布产品的发展呈现空前的状况，特别是卫生保健产品的应用，随着用即弃型产品需求的增加，这方面的用量将会保持连续增长的趋势。这些情况是与聚丙烯原料本身的性质密不可分的，聚丙烯原料的单体丰富且具有安全性；聚丙烯产品有高的性能/成本比；加工方便；对其他材料有良好的取代作用，而且随着技术的开发将使产品变得越来越新。目前世界产量已经达到150多万吨，其中纺黏法非织造布已占1/3。我国生产的丙纶纺黏布用于医疗卫生、装饰材料、过滤材料土工布及农用布等。此外应用热轧法生产的丙纶非织造布产品主要用于卫生巾和尿布覆面材料。

聚丙烯纤维密度小、不溶于水、几乎不吸水，对大多数化学药品如酸、碱和有机溶剂有良好的耐久性，同时具有良好的力学性能、如抗拉强度为330～414 MPa/数、弹性模量为3.5～5 GPa、极限伸长率15～18%，而且原料价格低廉、加工方便。这些优良的性能使它在建筑行业中的应用越来越广泛。聚丙烯混凝土已被国内外许多工程所采用。工程中应用的聚丙烯纤维分为单丝和网型两种，单丝直径为25～62 μm，长度为19～30 mm，在混凝土中的掺入量（体积分数）通常为0.05%～0.1%。当聚丙烯短纤维掺入混凝土中后，经强烈搅拌会均匀分布在混凝土中，能有效地控制混凝土的非结构裂缝，减少了混凝土的塑性收缩裂缝，提高了韧度及抗渗性。

3.4　在其他方面的应用

丙纶烟用丝束可以用作低档卷烟的滤嘴；以高强低伸的丙纶丝束制作的绳索可用于军舰和远洋船队；细旦丙纶的超短纤维［3.3 dtex×（2.5～5）mm］可用于滤、袋茶叶袋；中、粗旦丙纶短纤维用于建筑混凝土增强材料；丙纶BCF用于门窗的封条。聚丙烯单丝由于密度小熔点高，耐化学试剂、昆虫和霉菌，吸湿性低、对热和电的绝缘性能优异、耐磨性好等特点得到广泛的应用，可以用于昆虫用网、海上捕鱼网、隐蔽体和运输使用。非编结的网则可以用于防太阳、防风、防冰、防鸟及脚手架上的防护网；海上及运输用绳索；排污管的防护纱线；土工纺织品；圆形针织物；窄幅织物；遮阳篷；包装材料增强剂；工业过滤织物；工业刷子。

4　聚丙烯纤维的改性技术和新产品的开发

纯聚丙烯纤维也存在不少致命弱点，如染色性差、抗张强度不高、回弹性差、易皱、软化点低、吸湿性差、静电效应大、手感硬等，使其在应用中受到一定限制。针对聚丙烯纤维的不同用途，一大批旨在攻克其致命弱点的科研成果和

专利相继问世，生产技术的进步和科技成果的产业化，使聚丙烯纤维的市场越来越大。

一些重要的开发和最新成果，使聚丙烯在纺织工业中的应用大大增加。其中包括高强和耐温的高性能聚丙烯纤维和纱线，共聚体的地毯纱，汽车上应用的共混聚合体的精纺织物，已开发和正在开发的用于高档服用领域的细旦、超细旦丙纶，以及五光十色的多功能纤维，如具有除味功能纤维、抗菌功能纤维、保暖功能纤维、超吸湿功能纤维、可生物降解纤维、温敏性变色纤维、香味纤维、pH 值平衡纤维、抗紫外线纤维、抗静电纤维、远红外细旦纤维、阻燃纤维、高强度和高模量纤维以及高回弹立体三维卷曲短纤维等；以金属茂作为催化剂制成的聚丙烯的出现提高了聚丙烯的内在质量，扩大了它的应用领域。

4.1 聚丙烯纤维的改性技术

聚丙烯纤维的改性一般包括化学改性和物理改性。化学改性是通过接枝或嵌段共聚在聚丙烯大分子链中引入其他组分，或应用交联剂进行交联或应用成核剂、发泡剂进行改性，从而可以提高聚丙烯的热稳定性能、抗老化性能、染色性能以及提高制品的抗冲击性能等；物理改性可以在聚丙烯基体中加入有机或无机添加剂从而可以赋予其许多功能（如阻燃、远红外线、抗紫外线、抗菌、抗静电等），还可以改善它的性能（如吸湿性、透明性等），此外应用异型喷丝板以及特殊的冷却成形工艺的组合技术、后加工技术可以开发出很多新型纤维材料（如异形纤维、三维立体卷曲纤维等）。

4.1.2 聚丙烯纤维化学改性实例

1）应用共聚改性　较多资料介绍了应用乙烯、苯乙烯单体与丙烯单体进行交替共聚或无规共聚或在大分子主链上进行嵌段共聚。如在丙烯中加入 2%～3% 的乙烯单体进行嵌段共聚，得到乙丙胶共聚物，这是一种热塑性的弹性体，可耐低温（－30℃）冲击。

2）应用接枝改性　在引发剂存在下，把单体接枝到聚丙烯大分子链上。可以采用加热熔融混炼法、溶液法和固相接枝法。把马兰酸酐单体接枝到非极性的聚丙烯大分子链上，可以改善聚丙烯的多种性能，是一种较常用的方法。

3）应用交联改性　通常应用有机过氧化物交联、氮化交联、辐射交联和热交联的方法对聚丙烯进行改性。经交联改性后的聚丙烯具有热可塑性、高弹性、耐溶剂性和耐低温性。但交联改性通常用于对聚丙烯塑料制品的改性。近来也有报道将马来酰胺与交联剂在熔融的聚丙烯中聚合，经纺丝可以得到具有优良染色性和色度的聚丙烯纤维。

4）添加成核剂　可以改变聚丙烯的结晶结构从而开拓聚丙烯的应用领域。如在聚丙烯中加入 1% 的经特殊处理的聚甲醛作为聚丙烯的异相成核剂，可以加快聚丙烯的结晶速度，减小球晶尺寸，这有利于低温下冲击强度的提高。

4.1.3 聚丙烯纤维物理改性实例

1）填充改性　在聚丙烯树脂中加入一定的无机填料（如云母粉滑石粉、炭黑、硫酸扑等）、有机填料（如木粉等）可以改善聚丙烯的刚性、热变形性，但会降低冲击强度。从经济上分析还可以降低材料的成本。目前已经开发出粒度极细的且有高的长径比的晶须和滑石粉等，用以提高其性能。又由于填充料表面改性技术的进步，开发了不少表面处理剂，起到了偶联剂、分散剂、增韧等作用。

2）共混改性　通常可以利用其他高聚物如塑料橡胶和热塑性弹性体（如聚丁二烯、丁基橡胶）填入聚丙烯中，用以改善韧度和低温脆性。应用低密度聚乙烯及乙丙胶与聚丙烯共混可以改进聚丙烯制品或纤维的透明度。还可以应用各种添加剂赋予聚丙烯纤维许多功能。如提高阻燃性能可以应用胶体颗粒状的阻燃剂，如粒子细度为 0.03 μm 的五氧化锑粉末，既具有良好的加工性且能保持聚丙烯纤维的物理性能和美观的特性，又可赋予聚丙烯织物阻燃性；较早报道应用三苯锑溴化物作为阻燃添加剂可以使聚丙烯纤维的极限氧指数从 18.2 提高到 31.5。在聚丙烯中加入炭黑等导电材料可以使制得的产品的导电表面电阻下降到 10^6 Ω 以下。还可以应用极性材料及亲水改性剂作为添加剂，可使聚丙烯纤维具有半永久的润湿性，从而改善聚丙烯纤维的可染性能。在聚丙烯中添加抗氧剂、抗紫外线剂以改进聚丙烯纤维的热、光老化性能等。

3）纤维截面形状变化的改性　通过聚丙烯纤维截面形状的变化可以赋予一定的优良性能。目前较多采用三叶异型、单、多中空截面，异型截面的纤维如横截面为中空的聚丙烯单丝由于质量轻、无毒性用来作为纱窗的原料，优于常规使用的聚乙烯材料。

4.2 聚丙烯纤维的新产品

4.2.1 具有永久性螺旋三维卷曲的新一代丙纶短纤维

永久性螺旋三维卷曲丙纶短纤维是 20 世纪 90 年代由英国 ESL 公司首先推出的新工艺、新技术。永久性螺旋三维卷曲丙纶短纤维具有同羊毛一样的结构，特别是用作填充材料或保温绝缘材料时，更能显示出它的优越性。

生产永久性螺旋三维卷曲的设备具有一定的要求，如在纺丝时应用特殊矩形喷丝板和组件，使熔体在孔中产生湍流而且既不断丝又能产生最大的内应力，在特定设计的冷却装置中使纤维快速冷却迅速形成次晶结构。

生产的工艺原理是由于纺丝设备中的特殊结构，使聚丙烯熔体产生湍流，这种湍流效应形成的内应力，被集中在纤维截面的一侧，造成螺旋三维卷曲的倾向，由于利用聚丙烯的记忆效应，使纤维在冷却固化后，纤维内部仍保留其湍流区和非湍流区的界线，使上述分子结构中的内应力差被锁定在结晶的聚合物中，从而在冷却时造成不同的结晶状态与不同的收缩性能。

4.2.2 高强高模聚丙烯纤维

聚丙烯纤维因具有密度小、耐化学性好以及优良的可加工性，在工业用丝方面应用潜力巨大。目前研究工作的目标在于提高聚丙烯纤维的强度和模量，开拓它的潜在用途。据理论推算聚丙烯的理论强度可以达到 4 GPa，相应的单丝强度约为 430 cN/tex。当聚丙烯的分子量不同时，所制备的高强聚丙烯纤维的强度也不同，见表 3.10-24。

表 3.10-24　不同 MFR 高强聚丙烯纤维的强度

PP 树脂牌号	熔体流动指数 MFR	拉伸倍数	纤维强度/cN·tex^{-1}
3－29	11.69	5.5	62.6
		6.8	72.3
70218	21.92	5.5	54.7
		6.8	66.2
70218	17.18	5.5	57.3
		6.8	68.8
Z30S	25	5.5	52.9
		6.8	63.5

英国 ESL 公司应用二步法工艺、意大利 Fare 公司应用一步法工艺均已生产出断裂强度分别为 75 cN/tex 和 6.5 cN/dtex、伸长为 16%～20% 的高强度丙纶长丝。以下介绍目前具有一定进展的研究成果。

为进一步提高纤维的强度和模量，以往曾经通过对聚丙烯纺丝和拉伸、热处理工艺过程，并从提高大分子链的伸展

程度、增加缚结分子数、控制结晶形态和结晶度着手，获得生产高强聚丙烯纤维的合理途径，制得具有 α－单斜晶体的纤维。其工艺原理和方法如下。

工艺原理：通过纺丝工艺条件的改变，较高的熔体温度和较低的纺丝张力，制备具有良好可拉伸性能的拟六方晶体的纤维（该初生纤维的光学双折射率仅为 8×10^{-4}，纤维强度仅为 6～8 cN/tex），随后采用适合的二步拉伸工艺进行加工，总拉伸倍数达到近 8 倍，制取具有高度取向的 α－单斜晶体，从而可以制得高强的聚丙烯长丝。工艺流程有二步法和一步法。

二步法工艺：PP 树脂（MFI = 35 g/min，等规度 99% 以上）→挤压纺丝（280℃）→低速卷绕（200 m/min）→初生纤维（具有低取向度的拟六方晶体结构）→（60℃低温下进行）一级拉伸（此时纤维仍具有次晶结构）→（110～140℃较高温度下进行）二级拉伸（使次晶结构转变为高度取向的单斜晶体）。从而获得纤度为 0.3～0.6tex、强度达到 85～116 cN/tex、模量达到 580～1175 cN/tex、断裂伸长率为 24%～13% 的高强聚丙烯纤维。

采用一步法（FDY）工艺路线时，可以得到强度为 65 cN/tex、断裂伸长率为 16%～18% 的高强聚丙烯纤维。

上述工艺路线获得的聚丙烯纤维可以用作轻便防弹服，但强度与其他一些合成纤维相比稍逊色，远没有达到其最大的强度极限。为进一步提高纤维的强度和模量，可以通过制备具有高结晶度结构的聚丙烯纤维来达到这一目标。如日本某公司使用全同立构的聚丙烯系纤维，通过在高于结晶温度的加热条件下（145℃），用大于 10 倍的拉伸比进行拉伸，开发出强度高达 1.04 GPa、模量高达 1 300 kg/mm^2，热收缩率为 4.5% 的高强高模聚丙烯长丝。该纤维的结晶度高达 75%，100% 为 α 晶。表 3.10-25 和表 3.10-26 列出了这种高强高模聚丙烯纤维的物理性能和化学性能，表明了它不仅具有优良的力学性能而且具有更强的耐化学药品性能，如对芳香有机溶剂苯类亦有极强的耐久性。这一产品的开发成功，使聚丙烯纤维在工业应用领域中跨上了一个新的台阶。

表 3.10-25 高强高模聚丙烯纤维物理性能

纤维	纤度 /dtex	强度 /GPa	拉伸比 /%	模量 /GPa	热收缩率 （140℃）/%
高强度 PP	2.3	1.04	16	12.7	4.5
常规 PP	7.2	0.43	45	2.5	10

表 3.10-26 高强高模聚丙烯纤维耐溶剂性能

溶剂	高强度 PP 纤维		常规 PP 纤维	
	强度 /GPa	模量 /GPa	强度 /GPa	模量 /GPa
未处理样品	0.94	10.4	0.51	2.3
二甲苯	0.91	9.6	溶解	溶解
甲苯	0.78	9.3	溶解	溶解
氯苯	0.85	9.5	溶解	溶解

日本宇部日东化成公司已经成功地开发出高强聚丙烯纤维，该纤维的商标名为“Simtex”，其开发的原理也是基于新的取向技术使结晶最佳化，其强度可以达到 88～115 cN/tex，大大超过通用聚丙烯纤维 40～60 cN/tex 的水平。热收缩性比通用纤维低 50%，还有很强的耐化学试剂性能，尤其是耐有机溶剂。目前产量为 10 t/月，计划将生产能力扩大到 100 t/月。目前开发的新产品有工业用纱、溶剂用过滤器以及再充电电池分离器等。

共混改性也是提高聚丙烯纤维力学性能的一种重要方法。当添加剂与相容剂一起掺入聚丙烯中进行共混挤出，由于两相间应力传递的改善可提高聚丙烯的抗冲击强度，此类改性多用于聚丙烯增韧改性。如可以通过在纤维级聚丙烯中加入 2%～8% 的无规聚苯乙烯，进行共混挤出后经纺丝和拉伸加工，获得了具有较好的可拉伸性能的改性纤维。这是由于初生纤维中存在的近球晶形态的聚苯乙烯提高了初生丝的塑性形变性能。在制得的拉伸丝中，聚苯乙烯分子表现出的特性刚度提高了该共混纤维的刚度和抗蠕变性。由此看来，高强聚丙烯纤维和纱线的开发，拓展了聚丙烯的应用领域。又有报道在聚丙烯中加入纳米硅基氧化物进行改性可以明显改善聚丙烯的加工性能，可以同时达到增强和增韧的作用，经改性后的聚合体的四大技术指标：电阻率、吸水率、屈挠度、刚性均达到或超过 PA6 的指标。

聚丙烯的理论强度约为 4 GPa，相应的单丝强度约为 4 300 cN/tex，这说明，用聚丙烯生产高强度纤维的潜力还远未得到充分利用，进一步开发的方向为：聚合物优化，特别是分子量和分子量分布；加工工艺过程的设计。

高强聚丙烯长丝的产品主要用于强力带、强力绳索、强力线、过滤材料和土工布，也可用作轻便防弹服的面料，是产业用丝的新的竞争者。此外也有报道奥地利 Asota 股份有限公司开发了高强聚丙烯短纤，纤度为 0.1～0.7tex，强度为 60 cN/tex，伸长率小于 30%，可用于室外纺织品、绝缘材料及土工纺织品。英国 Bonar Textiles 公司制备的高强度加捻聚丙烯复丝纱牌号为 Bonafild 的纤维其纤度为 55.0～330.0tex，强度可以达到 70 cN/tex，伸长率为 20%，还具有抗紫外线功能。此外，随着现代建筑中高性能混凝土的广泛使用，混凝土专用聚丙烯纤维也发挥着越来越重要的作用，要求聚丙烯纤维混凝土，具有高的强度、高的流动性与优异的耐久性能，还具有较高的性能价格比。国外混凝土专用聚丙烯纤维有美国希尔兄弟化工公司的杜拉纤维、韩国 SS 产业株式会社的聚丙烯纤维，特别是杜拉纤维是由 100% 的聚丙烯原料，经过特殊的生产工艺进行表面处理，使其与水泥基料有极强的结合力，离散性好，遇水能迅速均匀分布在基料中，具有强度高、耐酸碱、抗老化作用，保证纤维在混凝土中长期发挥功效。

4.2.3 细旦、超细旦聚丙烯纤维

化学纤维的细旦化是当今服装用纤维的重要发展方向之一。细旦化的聚丙烯纤维，不仅能克服其手感和加工性能等方面的缺点，而且可以充分发挥细旦化后独特的“芯吸效应”，使织物能够导湿排汗、透气滑爽，不粘身，具有其他纤维织物不具备的优良服用性能。

20 世纪 90 年代初，在美国亚特兰大召开的世界“聚烯烃在纺织工业中的应用”研讨会上意大利学者报道了对聚丙烯纤维织物一系列性能的测试及与其他纤维织物对比的结果，充分表明丙纶进入衣着领域是一种革命，它被视为一种具有不可取代特性的新的纺织原料，通过对其正确的使用或与其他纤维混用，可以获得良好的服用性和舒适性，适合制作内衣、运动衣、防寒衣。20 世纪 90 年代初，中国科学院、东华大学等推出的高科技成果解决了聚丙烯纤维细旦、超细旦化的难题，使原料来源广泛、价格便宜的聚丙烯产品在高档服用领域得到了应用，成为新一代兼具舒适、美观并可赋予一定功能的纤维新材料。

细旦化聚丙烯纤维的性能在满足服用舒适性功能方面有以下几个特点（见表 3.10-27）。

（1）细旦、超细旦聚丙烯纤维性能的表征

应用细旦、超细旦聚丙烯纤维制成的织物具有优良的透湿性、导湿性以及保暖性。

表 3.10-27　聚丙烯纤维的性能和织物的应用特点

纤维的性能特点	织物应用特点
化学纤维中密度（0.91 g/cm³）最小的纤维	织地轻、容积大、覆盖性能好
回潮率接近于零	织物质地干燥，穿着舒适干爽
细旦化后沿纤维轴向芯吸作用好	汗液传递性好
化学性能稳定，不霉不蛀	具有无菌保健卫生性，对皮肤有良好的接触舒适性
热导率低，接近羊毛	保暖性好
纤维强度高，强韧性好	加工性能好、耐磨、不起球性
在所有纤维中表面张力最大	具有疏水性、织物表面不会粘水

1）透湿性　织物的透湿性是服用舒适性的重要指标之一。透湿性实质上是水蒸气透过织物从湿度高的一边向湿度低的一边的扩散，这种扩散通过两种途径，即可以通过具有吸收水分能力的纤维的吸收和传递达到扩散的目的；另一种是水蒸气通过纤维间的空隙向低压方向扩散。由于聚丙烯纤维是拒水性的，所以水蒸气通过聚丙烯纤维面料的扩散能力主要取决于纤维材料的多孔性和织物中纤维间的空隙数量，这些空隙的存在为水蒸气分子逸出织物的表面提供了通道。应用透湿阻抗来表征织物的透湿性能，透湿阻抗越大，织物的透湿性能越差。

聚丙烯纤维面料的透湿性能一般优于棉纤维织物，这是由于聚丙烯大分子链结构中无极性基团，对于通过的水分子无吸引力，使水分子可以无阻力地透过织物，得到蒸发，表现为透湿阻抗极小；而棉纤维由于亲水性羟基的存在，其织物的透湿能力较差。表 3.10-28 列出了几种不同织物的透湿阻抗值。由表可知，无论哪一种结构的织物，棉织物的透湿阻抗大；织物的透湿能力还与织物的厚薄有关，如起绒织物的透湿阻抗较其他结构的织物大；透湿能力还与织物的空隙程度有关。此外棉盖丙纬平织物的透湿阻抗为 0.570 cm，比单纯丙纶无网眼纬平织物要大。

表 3.10-28　部分织物的透湿阻抗值

织物名称	丙纶无网眼纬平	棉单罗纹	丙纶毛圈布	棉毛圈布	丙纶起绒	棉起绒
透湿阻抗值 R/cm	0.468	0.484	0.767	1.045	1.225	1.624

2）导湿性　导湿是液态水分的传递。织物的导湿性能是衡量服用舒适性的极其重要的指标。织物的导湿性用毛细吸引力表示，又称芯吸效应。导湿性一般可以通过毛细升高法进行测定。由于聚丙烯纤维是拒水性的，因此丙纶织物纤维间的液态水分的传递几乎是通过毛细引力的吸附和传递的，而细旦化的聚丙烯纤维具有细小的直径（细旦丙纶的纤度与直径的对应关系见表 3.10-29），从而具有高的毛细芯吸效应。此外细旦丝的制备是通过高倍拉伸制得的，经拉伸后的纤维表面会出现沟槽和凹坑使纤维表面粗糙不光滑，这也有利于水的吸附和传递。同样由于棉纤维中亲水性羟基的存在，吸附水分的能力较强，其织物的透湿能力就较差。表 3.10-30 列出了不同材料、不同组织结构的织物的导湿性能比较。

表 3.10-29　聚丙烯长丝纤度与直径的对应关系

纤度/tex	0.22	0.15	0.12	0.10	0.08	0.07
直径 d/μm	17.5	14.5	13.0	11.8	10.8	9.9

表 3.10-30　几种织物的导湿性能比较

织物名称	丙纶无网眼纬平	棉盖丙纬平	丙纶毛圈布	棉毛圈布	丙纶起绒	棉起绒
吸湿高度 H/mm	6.4	7.9	5.2	4.4	7.1① 4.2	3.4

① 样品织物结构较为紧密。

表 3.10-33 还显示了棉盖丙纬平织物具有相当高的导湿能力，这是由于内层的细旦丙纶织物贡献了高的导湿性；外层棉织物具有极强的吸水性，内外两层的最佳组合，使穿着时保持了皮肤的干燥，显示了面料的服用舒适性能。

3）保暖性　保持人体和外界环境的热平衡是服装的主要功能之一，所以织物的热传递性能成为服用舒适性的重要指标之一。由于传热包括传导传热、对流传热、辐射传热，是一个复杂的过程，因此织物热传递也是十分复杂的。为方便比较仅应用热传导对织物进行保暖性的讨论，通常用热导率表示，聚丙烯纤维的热导率是纤维中最低的，仅高于空气（空气的热导率为 1.0）。

织物的保暖性除与织物所处的外界环境有关以外，还与织物的原材料、织物的厚度以及织物的结构密切相关。表 3.10-31 列出了几种不同织物的传热量 Q 和热导率 k。可以看出织物厚度与保暖性成正比，如丙纶网眼纬平织物由于网眼和织物较薄所以散热快，适宜作为夏季的面料；又如毛圈布和起绒织物等由于密度小、结构蓬松和织物结构中能容纳静止空气量多所以其保暖性也较好。

表 3.10-31　几种织物的传热量和热导率

织物名称	传热量 Q /10^{-3}J·(cm²·s)$^{-1}$	热导率 k /10^{-3}W·(cm²·K)$^{-1}$
丙纶毛圈布	29.1	18.92
棉毛圈布	34.62	19.93
丙纶起绒	37.81	23.61
棉起绒	44.04	24.91
棉单罗纹	54.05	82.48
丙纶网眼纬平	60.88	142.77

由于聚丙烯纤维的密度小，当织物单位面积相同的情况下，其纤维之间静止空气的量较多，因此具有较好的保暖性；而细旦化聚丙烯纤维由于纤维的直径小，有高的曲率半径，赋予织物微气室效应，使包藏在织物纤维中的静止空气量较多，从而产生高的保温性。

4）聚丙烯纤维单丝纤度对服用性能的影响　试验表明，聚丙烯纤维单丝纤度对服用性能有影响，但是当应用细旦聚丙烯纤维织造面料时织物的结构对服用舒适性能的发挥也有很大的影响。通常随着单丝纤度的减小透气性和透水量都有所增加，随着织物密度的增加透气性和透湿有所下降，而悬垂性有所提高。

（2）细旦可染聚丙烯纤维

聚丙烯纤维细旦和超细旦化研究的成功，为聚丙烯纤维在服用领域中的应用开辟了新的途径，但是由于聚丙烯大分子链中没有极性基团，缺乏与染料分子结合的基团，而且结晶度高，大分子规整度高，使纤维的结构紧密，难以上色，

因此聚丙烯纤维的染色问题一直为世界各国相关科研人员所关注。在服装日益多彩的今天，由于聚丙烯纤维难以染色使其应用受到了限制，为此国内外有不少专家从不同角度着手研究，对纤维本身的性质加以改进。

当前聚丙烯纤维的染色主要是应用色母粒进行纺前原液染色，生产有色纤维，这种方法虽然染色牢度好但适于大批量生产，改变色谱的灵活性差，也不可能在织造时调色、换色、上染和印花，限制了织物品种的多样化，不能满足服装消费市场不断变化的需要，必须对聚丙烯或聚丙烯纤维进行改性以达到可染的目的。

1）聚丙烯纤维的染色改性　要解决聚丙烯纤维染色难的问题，除与染料的选择、上染的条件有关以外，纤维的结构与性能是关键。一般而言要解决这一问题，大致有两种途径，一种方法是对纤维表面进行改性；另一种方法是在聚丙烯中加入其他组分进行共混改性或在聚合时加入其他单体进行共聚改性，通过纤维结构的疏松化（但能保持原有的力学性能）及使纤维内部具有染座，使聚丙烯纤维更易染色。改善染色性的方法有共混、接枝共聚、染色中添加促进剂及膨化剂、表面处理以及纤维降价法。

聚丙烯难染是由于其缺乏极性基团和紧密结构所致，因而聚丙烯染色改性一般注重于引入极性基团或打散聚集态结构。此外加入改性剂使纤维本身具有可染的能力因其简便有效和不可否认的经济性而获得更多的关注。近年来已开发出带有长脂肪烃支链的亲油性染料可染聚丙烯纤维，但只能染浅色。也有在纺前加入一些金属盐，如硬脂酸镍、硬脂酸锌等，以引入金属离子，就可能与金属离子形成络合物的染料染色。随着共混技术日益广泛的应用及相容剂技术的发展，将聚丙烯与其他物质共混进行染色改性也是一种重要的方法。目前进行染色改性的途径大致有以下几种。

① 表面改性　对纤维进行表面改性的方法较多，研究较多的是应用等离子体处理。研究发现，在用空气、氮气作为等离子体气对丙纶样品进行处理后，吸湿性能和染色性能有所改善。认为改性后的纤维表面出现了与活性染色分子相互作用的基团。X光电子能谱测试表明纤维表面产生了含氮、氧基团，通常是羟基、羧基、氨基、酰胺基。但同时，因高能等离子对丙纶表面有较大的蚀刻作用，产生失重和强度损失的现象。此外表面改性还存在成本、色老度、耐磨损性等问题。

② 接枝改性　在聚丙烯或其他聚烯烃分子主链上接枝反应性基团，以改善聚烯烃和其他极性高聚物、纤维、无机材料等的界面性能，这在科学和技术上引起了很大的重视，并大大拓宽了聚丙烯和其他聚烯烃材料的使用领域。在聚丙烯纤维分子上通过接枝共聚引入可染基团，赋予纤维对染料的亲和力。但是，接枝改性聚丙烯纤维，其接枝度具有一定的限制，常常控制在5%～10%，以防止纤维增重过多，并影响聚丙烯纤维原有的物理性质，丧失聚丙烯纤维原有的优越性。接枝时催化剂含量适当，以防止接枝过多。常用的接枝方法有：加热、辐射、氧化等，使聚丙烯产生游离基而实现接枝。通过接枝法可改进聚丙烯纤维的染色性，但由于聚丙烯的接枝过程比较烦琐，接枝对纤维有一定损伤，故接枝改性方法仍停留在试验室阶段，尚未见有工业化报道。

③ 共混改性　这是制得新型聚合物材料最常用的方法。当前，改进聚丙烯染色性的常用方法是向聚丙烯中加入可染性组分，使聚丙烯纤维中产生染料的接受体，给予一定的染色位置，即所谓的添加物改性。所使用的添加物主要有三种类型：低分子聚合物、高分子聚合物、金属盐聚合物。后两种添加物均已见工业化报道，且为主要生产聚丙烯纤维的企业所采用。三种类型添加物的比较如下。

a）添加低分子化合物可在一定程度上改进染色性能，低分子化合物来源广泛，价格也较低廉。

b）在聚合物中添加可染色的高聚物，并对混合物熔融抽丝，使聚丙烯纤维获得可染性。

c）通过在聚丙烯中引入金属盐类（主要是引入有机金属盐类），即可改变聚丙烯纤维的可染性，并同时兼有抗光、抗氧化能力。

但要注意的是在高分子材料共混改性中，大多数聚合物之间在分子水平上是不相容的，使共混时形成不相容体系，混合时常出现宏观相分离、界面黏结性差、应力传递速率低、物理力学性能甚至低于单纯组分等问题，对高分子新材料的发展形成了障碍。为使共混体系在某一方面具有良好的性能、控制相态结构和相间黏合力是共混改性的关键所在。

目前使用较多的是把聚丙烯与非极性、弱极性高聚物共混以增加结构的疏松性，有利于染料分子进入。如聚丙烯纤维与聚酯共混，形成基体－微纤两相结构，在两相间存在大量相界面，形成大量微型纹孔隙。这种孔隙作为染料扩散渗透的通道，使染料易于扩散到纤维内部，借助于聚酯中的酯基和苯环吸附染料，从而达到染色的目的。也有研究人员用共聚酰胺对聚丙烯进行共混改性，从而得到可染热膨松的聚丙烯纤维。也可选用添加剂如环氧丙烯基丙烯酸甲酯与苯乙烯的嵌段共聚物，或*N*-取代马来酸酐与聚苯乙烯的嵌段共聚物等。东华大学应用聚烯烃添加剂并选择了适合的相容剂进行聚丙烯的可染改性获得较大成功，制得纤度 < 1.2tex可染丙纶，大大拓宽了聚丙烯纤维在服用领域的应用。

2）染色改性实例　国外在改善聚丙烯纤维染色性能方面的研究工作一直没有停止过。如应用含有多种胺基碳酸的缩聚产物组成的共聚酰胺与乙烯/醋酸乙酯的共聚物组成的改性剂与聚丙烯共混，经过挤压纺丝得到强度16.5cN/tex、伸长率111%、色强度为151、可染可印的纤维。还有应用马来酰胺与交联剂在熔融的聚丙烯中聚合，形成混合物进行纺丝制得具有优良染色性能和色牢度的聚丙烯纤维。有杂志报道，德国Eif－Atochem公司在聚合物中加入添加剂改善染色性。Centexbel Zwijnaarde和Eif－Atochem公司共同研制的Chromaterx聚合物添加剂与聚丙烯母体有良好的相容性，从而赋予聚丙烯良好的染色性。即在聚丙烯母体中加入8%的Chromaterx聚合物添加剂，该共混物经纺丝制得的长丝或短纤可以用选择性分散染料染色。

随着研究的深入，相信在不久的将来，丙纶的可染性问题会像其抗光老化一样得到基本解决。

4.2.4　新型多功能细旦聚丙烯纤维

随着科学技术的发展，人们生活水平的提高及对健康和环境意识的增强，对服用纤维和织物有了新的要求，即在注重服装美观与舒适的同时，也对服装的保健性和卫生性等功能提出了更高的要求，因此新型多功能纤维和织物将成为一个重要的新兴产业领域。聚丙烯纤维细旦化并结合可染色、远红外发射保健或抗菌抑菌等新技术新功能的开发应用是目前国际上聚丙烯纤维研制和开发的热点和最新进展。国外自1993年开始注重于功能性纤维的开发，开发的品种与日俱增，从轻量－保温、消臭－抗菌、吸湿－导湿－凉爽，到健康－卫生－医疗等，与健康和舒适有关的功能性纤维和织物的需求也随之增大。为进一步扩展细旦、超细旦聚丙烯纤维及其制品的应用领域，开发细旦可染聚丙烯纤维、细旦远红外发射保健聚丙烯纤维、细旦抗菌聚丙烯纤维等，赋予聚丙烯纤维新的附加价值，这将为该产品进一步占领国内市场，打开国际市场奠定坚实的基础。

采用共聚、共混等方法对聚丙烯树脂进行改性，或通过纺丝技术和纺丝工艺变量的调节控制，使其在能纺制细旦丝的前提下，通过改变纤维的化学成分、聚集态结构等并赋予其变化多端的其他功能，如使纤维或具有保健功能，或具有

抗菌抑菌功能，或可提高纤维的抗弯曲回复性，或提高可染性，且保持纤维的 dpf < 1.2，从而制备出既可染又具有特殊手感和穿着风格或具有保健功能的新型细旦聚丙烯纤维及其多功能织物（服装）。

4.2.5 高收缩聚丙烯纤维

高收缩聚丙烯纤维是差别化聚丙烯纤维中一个重要的品种。自20世纪70年代开始，以捷克斯洛伐克为先导，开发成功了商品名为"Nobelex"的高收缩聚丙烯短纤维；90年代奥地利 Akzo 公司和德国 Hoechst 公司对高收缩聚丙烯纤维进行了重点开发；同样我国山东合成纤维研究所也进行了大量而深入的研究开发工作。高收缩聚丙烯纤维结合聚丙烯纤维固有的导热性差保暖性好、密度小等特点又赋于其高收缩的蓬松性能，可应用于毛毯、芯棉制品、合成革行业、无纺布行业以及机织针织服用领域，具有广阔的应用前景。

（1）高收缩聚丙烯纤维制备的原理

聚丙烯纤维是一种易结晶的高聚物，通过改变纺丝工艺条件以及添加可以改变其结晶性能和结晶结构的改性剂，使聚丙烯纤维卷绕丝的结晶度小而且取向度低，从而具有良好的后拉伸性能。在拉伸、热定形等后处理阶段，通过高倍冷拉伸工艺条件（在常规纺丝条件下，拉伸温度约在80℃以下，拉伸倍数约可达到6倍）制取具有小晶粒尺寸、低结晶度，同时在无定形区具有高度取向的超分子结构。

高收缩聚丙烯纤维加工成纺织品后在后整理过程中由于受热使具有潜在收缩能力的大分子链发生解取向，从而发生收缩行为，使织物产生高蓬松性、丰满的手感以及高密织物的致密化。

高收缩聚丙烯纤维的超分子结构及物理性能　密度通过测定得到高收缩聚丙烯纤维的密度为0.860 g/cm³，无定形区的密度为0.85 g/cm³。经计算得到高收缩聚丙烯纤维结晶区的密度为0.88 g/cm³，这与拟六方结晶的密度一致。高收缩聚丙烯纤维与普通聚丙烯纤维结晶结构的差别见表3.10-32。高收缩聚丙烯纤维晶区和无定形取向结构见表3.10-33。

表3.10-32 两种加工工艺样品结晶结构的比较

样品名称	结晶度/%	晶粒尺寸/nm
普通聚丙烯纤维	65.5	13.47
高收缩聚丙烯纤维	33～34	4.3～4.5

由表可知，高收缩聚丙烯纤维的结晶度大大低于普通聚丙烯纤维的结晶度。高收缩聚丙烯纤维的晶粒尺寸很小，高收缩聚丙烯纤维的总取向双折射值和非晶区取向双折射值要高于普通聚丙烯纤维，由此可见正是由于这种结构，才赋予聚丙烯纤维潜在的高收缩性能。

表3.10-33 高收缩聚丙烯纤维晶区和无定形取向

总取向双折射 $\Delta n/10^{-2}$	非晶区双折射 $\Delta n/10^{-2}$	非晶区取向因子 F_{am}	晶区双折射 $\Delta n/10^{-2}$	晶区取向因子 F_c
2.99	3.05	0.661	2.79	0.901

表3.10-34列出了高收缩聚丙烯纤维的物理性能。由此可知，该纤维的热收缩率较高，力学加工性能优良，并且具有较普通聚丙烯纤维好的染色性能。

表3.10-34 高收缩聚丙烯纤维的物理性能

性能指标	结构		
	16.7tex/3f	16.7tex/3f	10.0tex/3f
线密度/tex	16.7	12.2	10.07
纤度不匀（CV）/%	1.92	1.24	1.69
断裂强度/（cN·tex）$^{-1}$	41.5	36.7	37.5
断裂伸长率/%	40.6	59.2	61.8
沸水收缩率/%	15.70	14.81	15.0
130℃热收缩率/%	31.2	29.8	30.5
140℃热收缩率/%	38.2	36.7	35.8
上染率/%	60～70	60～70	60～70

（2）高收缩聚丙烯纤维的品种和应用

国外高收缩聚丙烯短纤维的品种有棉型和毛型。棉型短纤维的单丝纤度较细为0.13tex，切断长度为38 mm；毛型短纤维的单丝纤度较粗为0.39tex，切断长度为60 mm和90 mm。高收缩聚丙烯短纤维的断裂强度和钩接强度均在30～40cN/tex范围，断裂伸长率65%～86%，钩接伸长率50%～70%，140℃、10 min的热收缩率为26%～27%。

高收缩聚丙烯短纤维可与其他品种的常规纤维进行混纺，从而可以赋予纱线蓬松性。混纺的比例视产品的用途而定。已有的混纺纱线及比例有以下几种：①高收缩聚丙烯短纤维（40%）与普通聚丙烯短纤维（60%）混纺；②高收缩聚丙烯短纤维（40%）与羊毛（60%）混纺；③高收缩聚丙烯短纤维（40%）与黏胶纤维（60%）混纺；④高收缩聚丙烯短纤维（40%）与聚酯短纤维（60%）混纺；⑤高收缩聚丙烯短纤维（40%）与羊毛（30%）、粘胶纤维（30%）混纺；⑥高收缩聚丙烯短纤维（35%）与聚丙烯腈短纤维（65%）混纺。

应用高收缩聚丙烯纤维及其他混纺纱如与聚酯短纤维、聚丙烯腈短纤维制作的针织物，具有优良的保暖性和透气性能，并且有抗起毛、起球性能。高收缩聚丙烯短纤维的高密针刺无纺布是合成革鞋基布的理想材料。高收缩聚丙烯短纤维与普通聚丙烯短纤维混纺制成的无纺针刺地毯提高了聚丙烯地毯的蓬松性。

高收缩聚丙烯长丝可与聚酯DTY长丝经网络加工后作纬纱、棉纱作经纱，进行交织后，织物致密厚实且富有弹性。也可应用高收缩聚丙烯长丝及聚酯DTY网络丝作纬纱与聚酯DTY网络丝作经纱通过织物组织结构变化制得高收缩树皮皱类织物，该织物富有弹性且膨松。高收缩聚丙烯长丝制作BCF地毯的应用也有着广阔的领域。

4.2.6 导电/抗静电聚丙烯纤维

日本三菱人造丝公司开发的牌号为 Roval 的聚丙烯纤维具有优良的抗静电性能以及良好的抗化学药品性、耐摩擦性和色光牢度，织成地毯供计算机机房使用。英国 Courtaulds 公司研制的导电聚丙烯长丝 Conflexp 具有导电性能和优良的耐化学药品腐蚀性能，而且其导电性分布于纤维整体的各个部分，可以提供的产品有12tex和18tex不同规格的复丝和单丝。我国华东理工大学开发的抗静电细旦聚丙烯长丝是采用国产聚丙烯为原料并复配抗静电剂共混造粒，再与降温母粒一起制备聚丙烯POY长丝其织物，其抗沾污、抗静电透气性能好、输水性能佳的特点可以用作石油化工电子仪表等行业操作人员的工作服以及工作场所的室内用装饰布等。

5 聚乙烯纤维

5.1 超高分子量聚乙烯纤维的结构与性能

5.1.1 聚乙烯基体的特性、适用性及微观形貌

（1）聚乙烯树脂基体的特性

聚乙烯是热塑性树脂，延展率很高，广泛用作薄膜材料。注塑级 HDPE 是窄分布线型高分子，密度约为 0.96 g/cm³，拉伸性能好，用作电导复合材料基体。LDPE 为支化大分子，密度约为 0.92 g/cm³，它与 HDPE 相比，其断裂伸长率大，抗冲击性能好，但拉伸性能低些，用作复合材料基体。20 世纪 70 年代发展起来的 LLDPE 被称为第三代聚乙烯，它具有线型分子结构，支化程度低，其抗冲击性能、伸长率、拉伸性能、耐穿刺、耐撕裂性和耐环境应力开裂性等都比 HDPE 和 LDPE 好，而且生产 LLDPE 的能量消耗只是 LDPE 的 1/4，因此价格较低。以上三种聚乙烯可二元共混或三元共混，目的是取得良好的综合性能。

（2）聚乙烯树脂用于 UHMPE 纤维复合材料基体的适用性

采用聚乙烯作为 UHMPE 纤维复合材料基体，由于复合元件的化学相似，可望有较好的界面黏结。例如采用高密度聚乙烯（HDPE）作基体时，UHMPE 纤维的熔点接近 150℃，HDPE 基体的熔点为 133℃，最高制造温度为 135℃。在较高温度下复合，有正负两方面效果，一方面退火工艺使纤维松弛，性能可能下降；另一方面 HDPE 在 UHMPE 纤维表面产生穿晶，导致表面共晶化，提高界面的黏结性能。实际上松弛作用受到压力等的抑制，阻止纤维退火，负面效果较少，对性能影响不大。LDPE 基体也同样有此效应。研究了单向和编织 UHMPE 纤维分别增强环氧和低密度聚乙烯基体复合材料的各项力学性能，多半是以 LDPE 树脂为基体的复合材料性能较环氧好。

（3）低密度聚乙烯树脂的 SEM 形貌

图 3.10-9 所示为低密度聚乙烯树脂拉伸破坏时的断口，呈葵扇状放射形态裂纹。图 3.10-10 所示为 LDPE 受力屈服、塑性变形后，材料部分弹性恢复所形成的层状皱褶形貌。LDPE 材料性质柔软，图左侧呈现河流状断裂形貌，右侧呈现类皮质形貌，表现出韧度断裂形态。靠下方的白色端头，是 LDPE 受拉伸后，由颈缩到最终断裂，材料被拉拔成为塑性变形状态，并呈现定向皱纹。总之，要结合 UHMPE 纤维的特点和应用背景，选择和使用合适的树脂基体。



图 3.10-9 LDPE 拉伸破坏时的断口



图 3.10-10 LDPE 的断缝和纹理断面中

5.1.2 超高分子量聚乙烯的结构与性质

UHMW PE 的结构与普通高密度聚乙烯相似。组成聚乙烯分子的结构单元是对称性较强的—CH_2—CH_2—，在碳原子上只连有两个氢原子，氢原子体积很小，空间位阻小，且 C—C 键容易内旋转，所以当聚乙烯分子相接近时，很容易有规则地排列而形成三维有序排列，产生许多微小的晶体。借助于电子显微镜可以观察到这种微晶，其长度可达到数十纳米，晶体属斜方晶系。与其他结晶性高聚物一样，聚乙烯结晶也不完全，不能形成三维有序排列的部分则形成无定形区，无定形区与结晶区交替排列。

UHMW PE 的结晶度低于普通高密度聚乙烯，这主要是由于前者分子链加长，使分子链形成有序排列的空间位阻增大所致。

聚乙烯的相对分子质量对其物理力学性能有一定的影响，见表 3.10-35。

表 3.10-35 不同相对分子质量聚乙烯的性能比较

相对分子质量	5×10^5	7×10^5	2×10^6	3×10^6
密度/g·cm⁻³	0.945	0.943	0.935	0.930
熔体指数/g·（10 min）⁻¹	0.005	—		
熔点/℃	129～130	—	130～131	—
热变形温度/℃	63～71	—	79～83	—

1）密度　随着聚乙烯分子量的增加，密度有所下降，这是因为较长分子链妨碍了结晶，使无定形区增加，密度减小。随着高聚物密度的下降，制品的断裂强度合屈服强度下降。

2）分子量及其分布　普通聚乙烯的分子量通常用熔体指数和密度来表征。因 UHMW PE 的熔体黏度极大，分子量分布也具有分散性，采用熔体指数表征分子量不甚合理，所以目前多用溶液黏度来衡量。以十氢化萘为溶剂于 130℃配成溶液，通过测量溶液的特性黏度，由式（3.10-3）求出聚乙烯的分子量。

$$[\eta]=6.77\times10^{-4}\times M^{0.67} \tag{3.10-3}$$

生产条件和方法不同，所制得的聚乙烯的分子量也不同。分子量分布越宽，对热剪切越敏感，纺丝温度控制要求就越严格。表 3.10-36 列出了采用凝胶色谱（GPC）法测定的不同特性黏度聚乙烯的分子量及多分散系数（M_w/M_n）。

表 3.10-36 采用凝胶色谱法测定的不同特性黏度聚乙烯的分子量及多分散系数

特性黏度①/dL·g⁻¹	$M_w/10^4$	$M_n/10^4$	M_w/M_n
2.80	25.4	4.3	5.9
6.6	62.4	4.8	12.9
13.5	320	12.8	14.4
26	407	39.1	10.4
35.8	622.3	50.9	12.2

① 140℃，十氢化萘溶液测量。

3）热性质　UHMW PE 的耐热性较差，使用温度一般为 70～100℃。由于分子量极大，所以其热变形温度（79～83℃）和维卡软化点（133℃）高于普通聚乙烯。

UHMW PE 的熔点为 130～131℃。在高温下，聚乙烯会发生解聚和裂解，但纯聚乙烯在绝氧条件下是相当稳定的，温度高于 290℃时发生解聚，但无挥发物放出。在 360℃左右有部分挥发物产生，如果温度继续升高，聚乙烯会完全分解。

聚乙烯为结晶度很高的非极性高聚物，其溶解参数为 7.9～8.1。根据相似相溶原则，只有溶解度参数与之接近的

溶剂才能使其溶解，这类溶剂有环己烷（$\delta=8.2$）、癸烷（$\delta=7.8$）、二甲苯（$\delta=8.8$）等。如果选择适合的溶解条件，合理控制溶胀过程，可制成浓度达 20% 甚至更高的聚乙烯溶液。

5.1.3 超高分子量聚乙烯纤维的结构形态及微观形貌

聚乙烯是柔性链半结晶的高聚物，而且是层晶结构，可以通过高拉伸率的凝胶纺丝法或挤拉法，制成有序取向伸直链的高模聚乙烯（HMPE）纤维。在拉伸初始阶段，高聚物的结晶层破坏成为小结晶块，它们沿着拉伸方向与无定形区交替形成微纤维，在原结构中连接着不同层晶的联结分子，变为晶块间的联结分子，位于微纤维的边界层。进一步拉伸时，微纤维产生剪切变形，同时完全伸直的联结分子数增加，在较高的拉伸温度下，排列整齐的联结分子，可能结晶化成为长的伸直链结晶。它的分子结构为 CH2CH2 具有 – C – C – 主链化学键，主键间具有很高的结合强度。分子的取向程度控制了 HMPE 纤维的模量。

由冻胶纺丝法制得的伸直链聚乙烯纤维，以下简称 UHMW PE 纤维。其分子形态的特点如下。

① 相对分子质量很大，为 $(1\sim5)\times10^6$，比一般 PE 的相对分子质量（$5\times10^4\sim5\times10^5$）高得多。

② UHMW PE 纤维的分子高度结晶取向，其取向度接近 100%。

③ 从分子结构看，伸直链聚乙烯由高度取向的分子束组成，使其具有很高的轴强度和模量。而一般的 PE 有许多弯折的链，它们对强度没有贡献。

5.1.4 超高分子量聚乙烯纤维的力学性能及其影响因素

(1) UHMW PE 纤维的拉伸性能

表 3.10-37 和图 3.10-11 列出了 UHMPE 纤维与其他高性能纤维力学性能的比较。

由表可知，UHMW PE 纤维的比拉伸强度是最高的，除高模碳纤维，Spectra 100 PE 纤维的比拉伸模量 E/ρ 也是最高的，比芳纶纤维高 2 ~ 4 倍。UHMW PE 纤维优越的纵向拉伸性能来自分子量的高度伸直和取向一致。

表 3.10-37 UHMW PE 纤维与其他高性能纤维的比较

纤维种类		直径 d /μm	密度 ρ /g·cm^{-3}	拉伸强度 σ/MPa	比拉伸强度 /MPa	拉伸模量 E/MPa	比拉伸模量 E/ρ/MPa	伸长率 /%	线胀系数 /10^{-5}K^{-1}		热导率 /mW·(cm·K)$^{-1}$	
									纵向	横向	纵向	横向
超高分子量聚乙烯纤维	Spectra 1000	27	0.97	3	3.09	172	177	2.7	– 1.25	11.7	380	3.3
	Spectra 9000	38	0.97	2.59	2.67	117	121	3.5	—	—	—	—
高强碳纤维		7	1.81	3.1	3.2	228	126	1.2	– 0.03	1.0	240	—
高模碳纤维		7	1.81	2.4	1.33	379	209	0.6	– 0.07	1.0	1 050	
低模芳纶纤维		7	1.44	2.8	1.94	62	43	3.6	—	—	—	
高模芳纶纤维		12	1.44	2.8	1.94	124	86	2.8	0.6	5.9	32	
S 玻璃纤维		7	2.5	4.6	1.84	90	36	4	—	—	—	
E 玻璃纤维		10	2.54	3.1	1.2	70	27	2.5 ~ 3.0	0.49	0.49	11	
硼纤维		102	2.63	3.4	13	420	157	0.7	—	—	—	

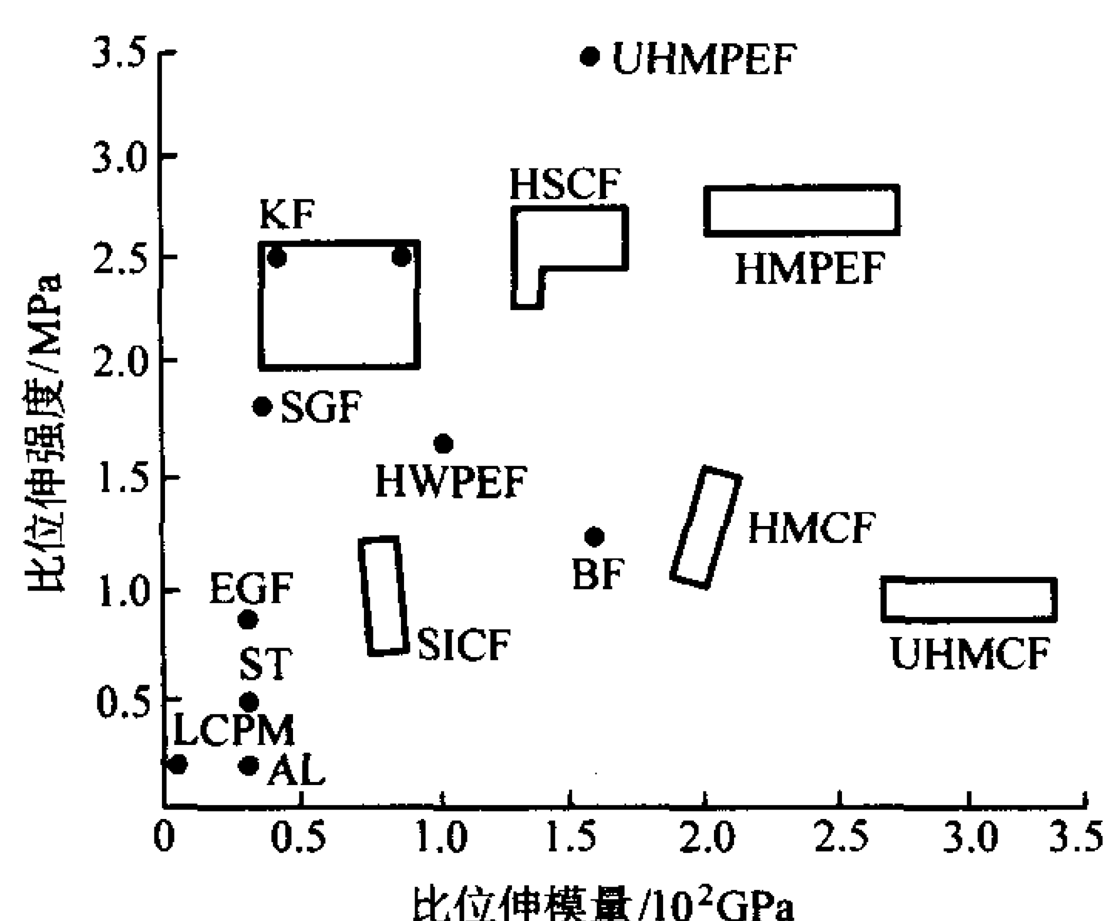


图 3.10-11 UHMW PE 纤维与其他高性能纤维的比较

(2) 影响 UHMPE 纤维拉伸性能的因素

聚乙烯的分子量和制造时的拉伸比 λ 是影响 UHMPE 纤维性能的主要因素。一般情况下拉伸比越高，分子的取向度越高，拉伸模量和强度随之提高。但这与 PE 的分子量大小和工艺条件有关。对于熔融结晶态 PE，相对分子质量大于 10^5 时，最大的拉伸比 λ 只能达到 30；即 $\lambda\leq30$；如 λ 再增大，因分子链缠绕度大，分子链会破裂。如采用相对分子质量达 10^6 的聚乙烯在溶剂中溶化的溶液态工艺，即冻胶纺丝法，减少分子链的缠绕，可进一步提高拉伸比 λ，λ 可大于 200，此时 UHMW PE 纤维的拉伸模量约达 172 GPa，抗拉强度可达 3 GPa。由半经验公式估算，相对分子质量为 1.5×10^6 时，抗拉强度可达 7.4 ~ 8.5 GPa，这比实际情况高得多。

纤维弹性模量的实测值也受测试方法的影响，不同的夹持和加载方式等会影响结果。一般采用拉伸试验机测量，只能给出纤维的轴向弹性模量，其他方向的模量很难确定而且不准确。一般采用超声法测定不同方向的弹性模量。

采用超声方法实测以不同 Spectra 1000 PE 纤维含量（Vf）增强复合材料各方向的刚度系数 C_{ij}，由超声脉冲通过试件的速度可计算 C_{ij} 值。E、υ_{12} 和 V_f 的关系符合混合定律的线性关系。当 $V_f=1$ 时，得到 Spectra 1000 PE 纤维的轴向模量 E。其他模量如剪切模量 C_{44}、C_{66}，符合 Halpin-Tsai 方程。当 $V_f=1$ 时给出纤维的弹性模量。表 3.10-38 列出了由上述方法得到的 Spectra 1000 PE 纤维的各项弹性性能与拉伸比 λ 为 27 的 HMPE 薄膜和 Kevlar 49 纤维的比较。

由表 3.10-46 可知，冻胶纺丝法制成的 S1000 纤维具有很高的轴向弹性模量。理论估算 PE 结晶的轴向弹性模量 E_l 为 315 GPa，上述测得的 S1000 纤维的 E 值约为 PE 结晶体模量的 40%。由纤维的静态测试，生产厂报告 S1000 纤维的 E_l 值为 172 GPa，而 Silverstein 测得的 E_l 值为 149 GPa，较超

表 3.10-38 Spectra 1000 纤维与 Kevlar 等纤维弹性性能的比较

试件材料	C_{11}	C_{22}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	E_1 /GPa	E_2 /GPa	υ_{12}	υ_{21}	υ_{23}
S1000	126	5.0	1.00	1.05	3.9	123	3.16	0.49	0.013	0.59
HMPE($\lambda=27$)	80	6.8	1.42	1.44	4.7	76	4.4	0.44	0.026	0.57
Kevlar 49	—	—	2.01	—	—	113	2.49	0.62	—	0.31

声法测得的 E 值高 20%。出现偏差的原因，一方面可能由于纤维稍有错向；另一方面由非胡克性质引起。对于高聚物纤维，纵向模量随着应变的增加而增大，静态试验应变水平高于采用超声法测量，由此可能得到不同的 E 值。

纵向拉伸模量 E_1 比横向拉伸模量 E_2 大 40 倍，υ_{12} 比 υ_{21} 也大 38 倍，纵向模量是剪切模量的 100 倍以上。而纵向剪切模量 C_{66} 只比横向剪切模量 C_{44} 高 5%。UHMPE 纤维的拉伸性能、泊松比和线膨胀系数都呈各向异性，它是各向异性很强的纤维。UHMPE 纤维的各向异性比 HMPE 薄膜强，因为 S1000 纤维的拉伸比大（约为 100）。

5.1.5 超高分子量聚乙烯纤维的蠕变

蠕变是有机纤维存在的主要问题之一，UHMPE 纤维的蠕变比一般有机纤维小，但仍比芳纶纤维大。研究纤维的蠕变性能与形态结构的关系，有助于解决蠕变问题。例如，A.R.Bunsell 等建立了测量单根纤维拉伸、蠕变、应力松弛和疲劳的试验装置，并对 UHMW PE SK60 纤维进行了蠕变研究。他们先在 -175～100℃温度范围内进行单根纤维的拉伸试验。图 3.10-12 所示为 11 个温度值下 4～18 根 SK 60 纤维抗拉强度（σ）平均值与温度 T（℃）的关系曲线。可见在 5℃时有一转折，此时的抗拉强度值为 2.74 GPa。纤维抗拉强度随温度升高的下降率，在大于 5℃温度时比在 5℃以下时快。

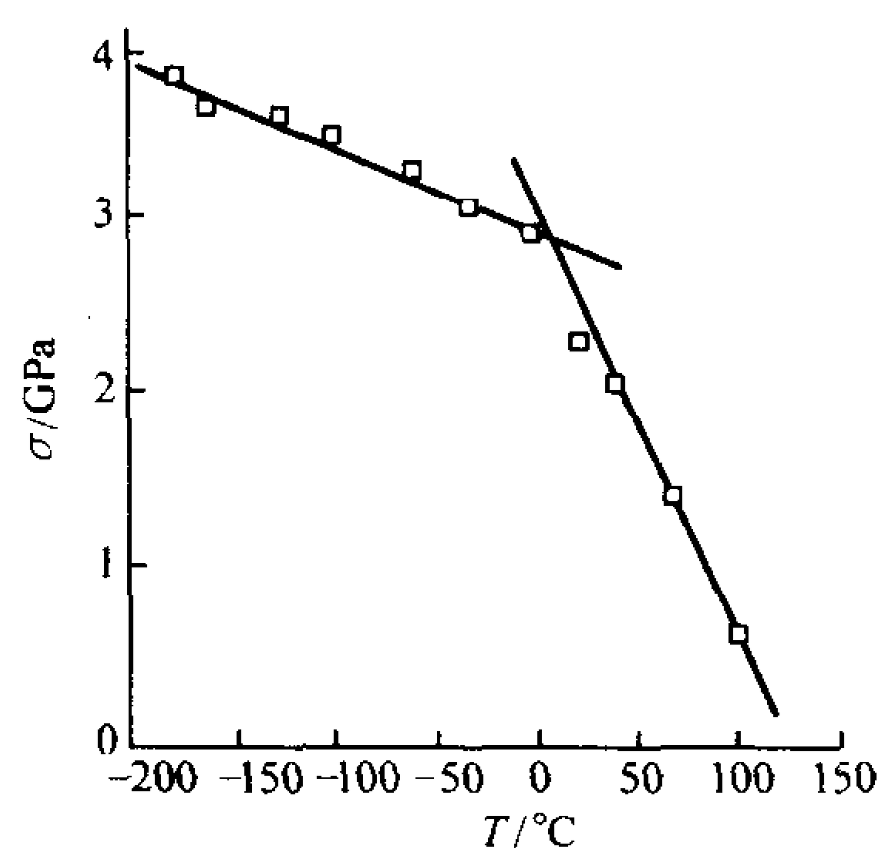


图 3.10-12 UHMPE 纤维 σ-T 的关系

蠕变试验在两种条件下进行。

① 施加 70% 断裂负荷（P_f），分别在 25℃、40℃、55℃、70℃、85℃和 100℃的温度环境下进行，表 3.10-39 列出了实测结果。

表 3.10-39 SK 60 纤维在 70%破坏应力水平、不同温度下的蠕变试验结果

T/℃	N	$\bar{\varepsilon}$/%	$\bar{t}$/s	$\varepsilon/10^{-2}\text{s}^{-1}$
25	10	7.15	7 816	0.16
40	10	8.05	3 401	0.34
55	10	10.10	2 436	0.54
70	10	13.28	1 665	0.94
85	10	17.00	1 845	1.14
100	8	20.16	1 561	1.95

注：N—纤维试样；$\bar{\varepsilon}$—平均应变；$\bar{t}$—平均蠕变寿命；ε—平均应变/蠕变寿命。

② 分别施加 50%、60%、70%、80%和 85%的断裂载荷，各自在 70℃和 100℃温度环境下进行。图 3.10-13 所示为在 100℃下的蠕变曲线。同时可得出寿命 t-σ_f 的关系，两曲线中都在 75%（即 0.447 GPa）时有一转折。

图 3.10-13、图 3.10-14 中曲线上的转折点，可解释为固相由正方晶系到六方晶系的转变，正如文献中在实验室观察到的情况。在不加载时，相变发生在 140℃，仅比熔点低一些。加载后，相变在较低温度诱发，在 5℃时，需要在破坏应力下才产生相变。由上述关系可得出产生相变时应力水平 σ_f 与温度的关系曲线，如图 3.10-15 所示。

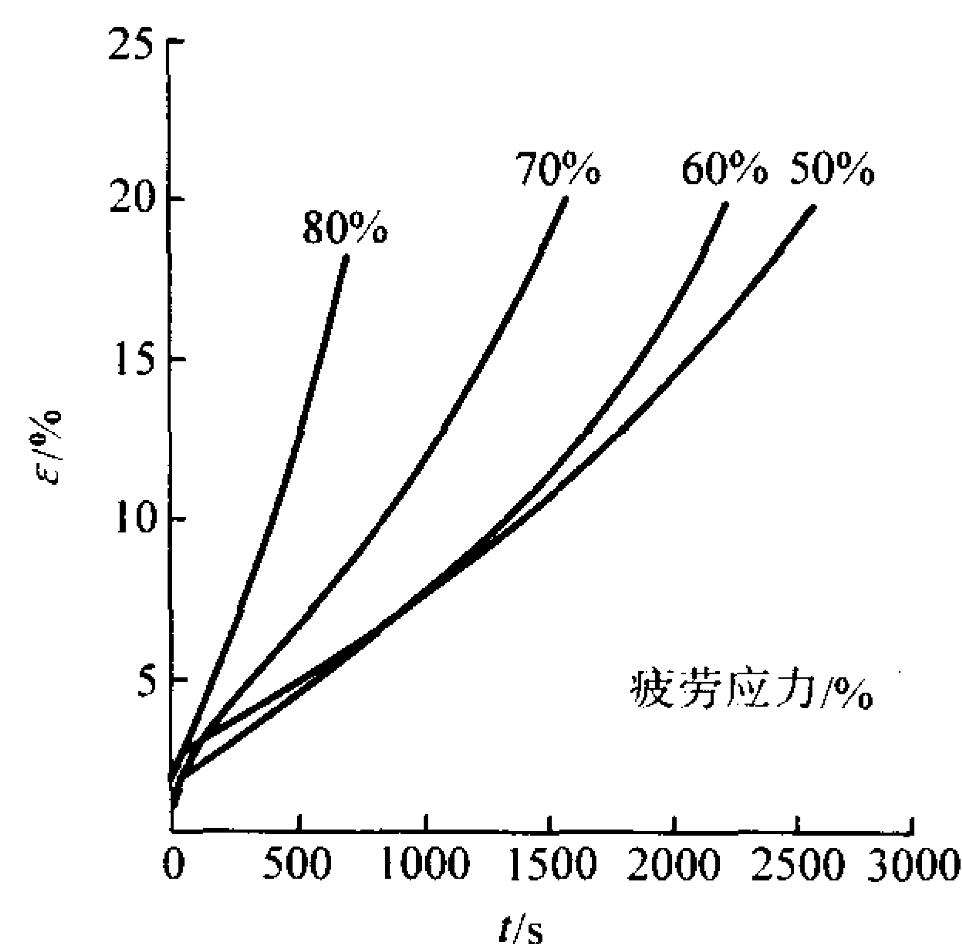


图 3.10-13 UHMPE 纤维在 100℃时不同 ε 下的蠕变

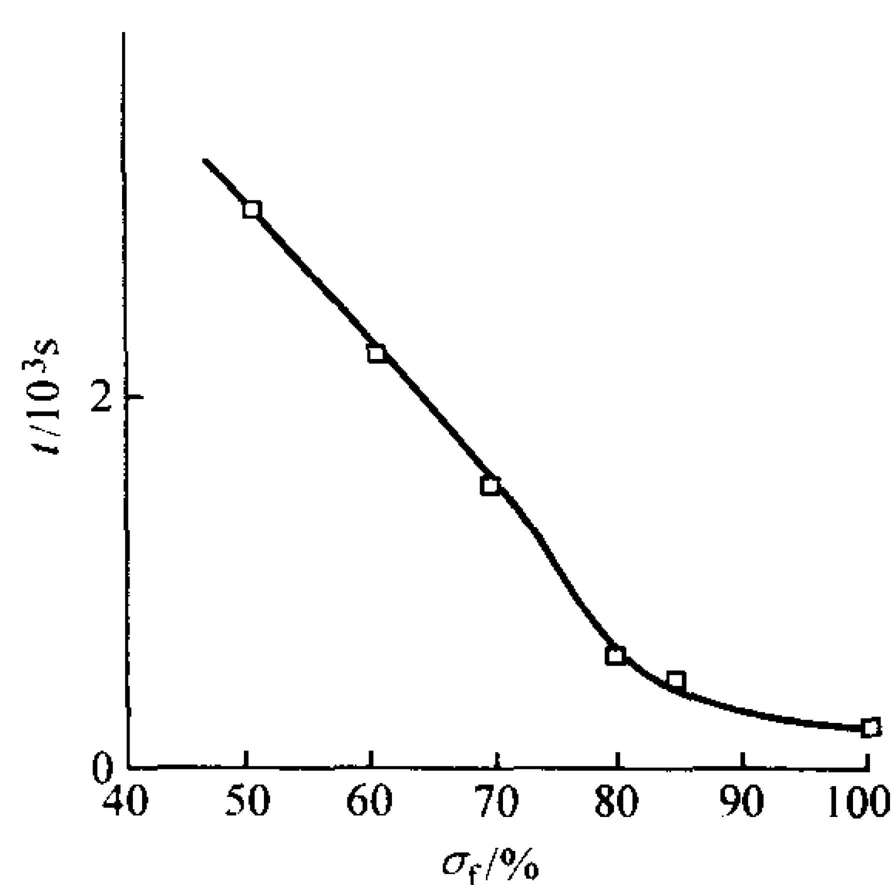


图 3.10-14 UHMPE 纤维 t-σ_f 的关系

UHMPE 纤维结晶区的轴向模量比微纤维间的无定形区要大，因此在破坏时结晶相起决定性作用。低于结晶温度，分子结构仍保持正方晶系形态，连接分子不易移动，不会从晶块中拔出，此时控制破坏的是 C—C 共价键。当相变为六方晶系时，分子链移动，力学性能明显受温度影响。

采用电子束交联法可改善 PE 纤维的蠕变性能。UHMPE 纤维和蠕变性能良好的纤维（如碳纤维、芳纶纤维）混杂，将能明显改善其蠕变性能。

蠕变影响尺寸的稳定性，Spectra 技术较成功地解决了这

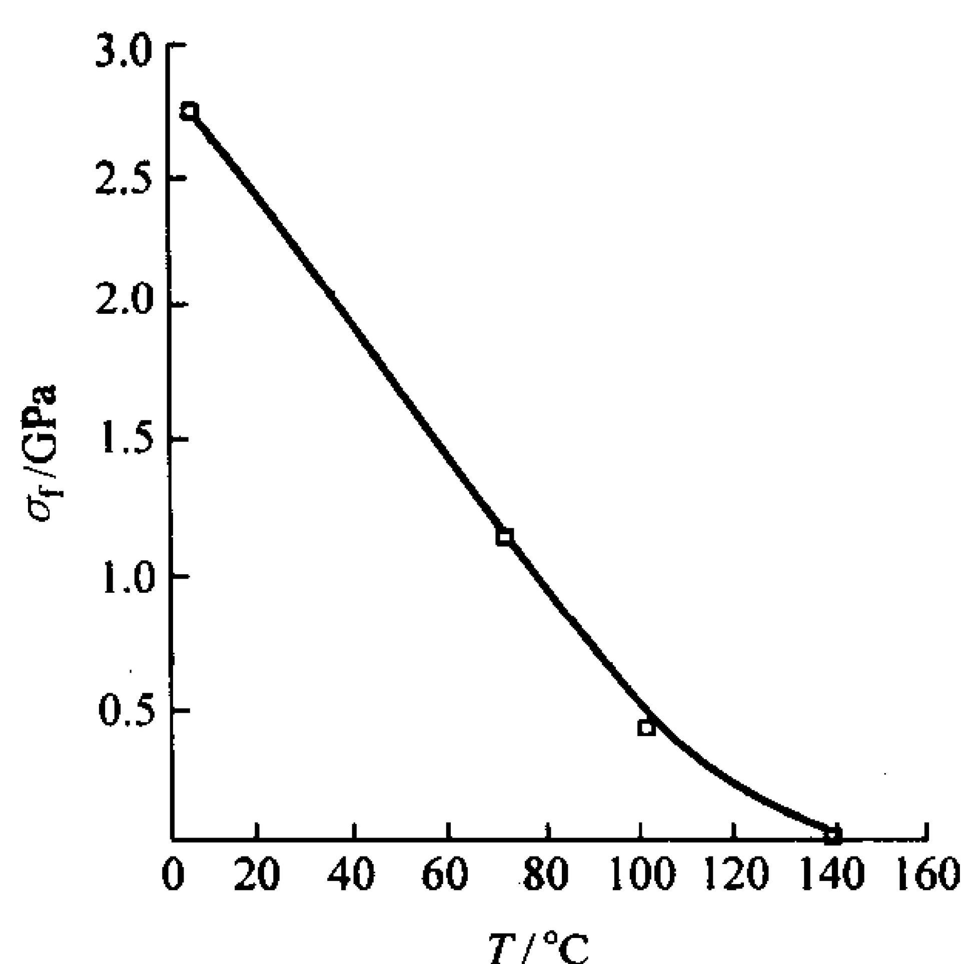


图 3.10-15　UHMPE 纤维产生相变的 σ-T 关系

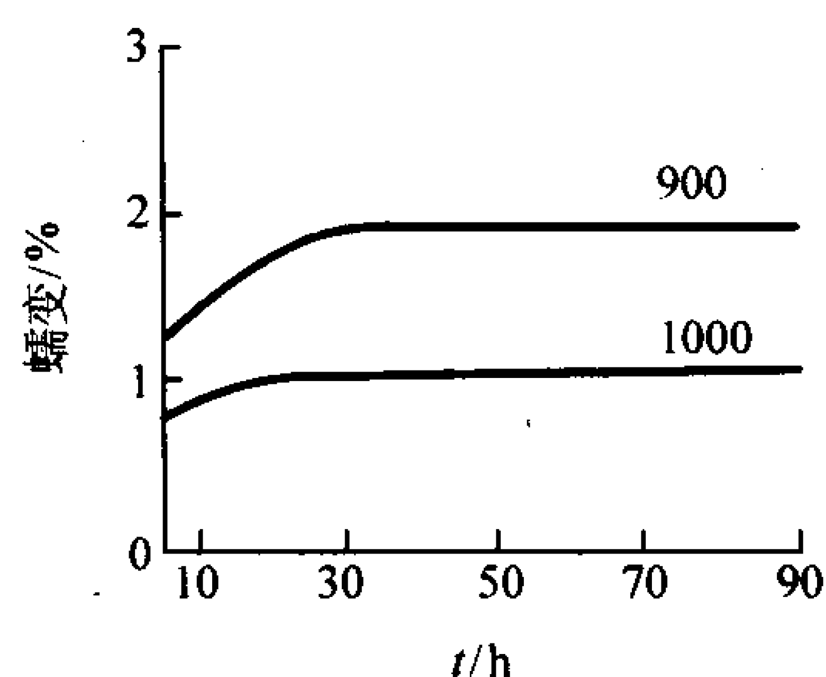
一应用问题。Spectra 纤维在不同条件下的蠕变值如图 3.10-16 所示。对比 S 900 纤维，S1000 除了强度和模量提高，蠕变性能改善（尤其在温度环境下）也是重要的一个方面。新研制的 Spectra 纤维的蠕变更低。

5.1.6　超高分子量聚乙烯纤维的性能

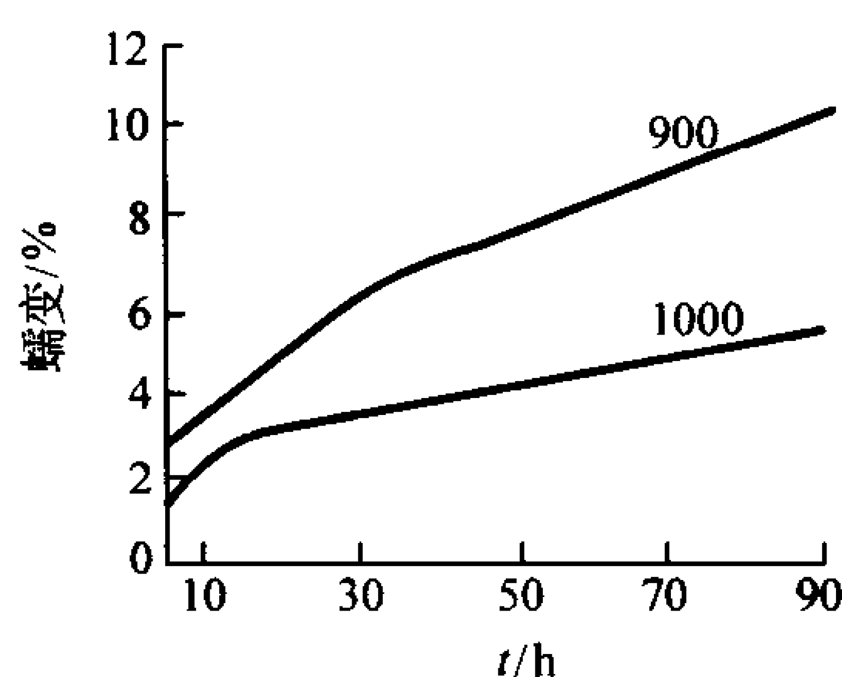
（1）超高分子量聚乙烯纤维的优点

1）轴向拉伸比强度和比模量高　超高分子量聚乙烯纤维的密度为 0.97 g/cm^3，只有芳纶纤维的 2/3 和高模碳纤维的 1/2，而轴向拉伸性能很高。Spectra 100 PE 纤维的比抗拉强度是现有高性能纤维中最高的，比拉伸模量除碳纤维以外也是很高的，较芳纶纤维高得多。由于复合材料的抗拉强度是由纤维控制的，因此 UHMPE 纤维单向增强复合材料的纵向抗拉性能也很好。图 3.10-17 所示为不同高性能纤维的比强度和比模量。

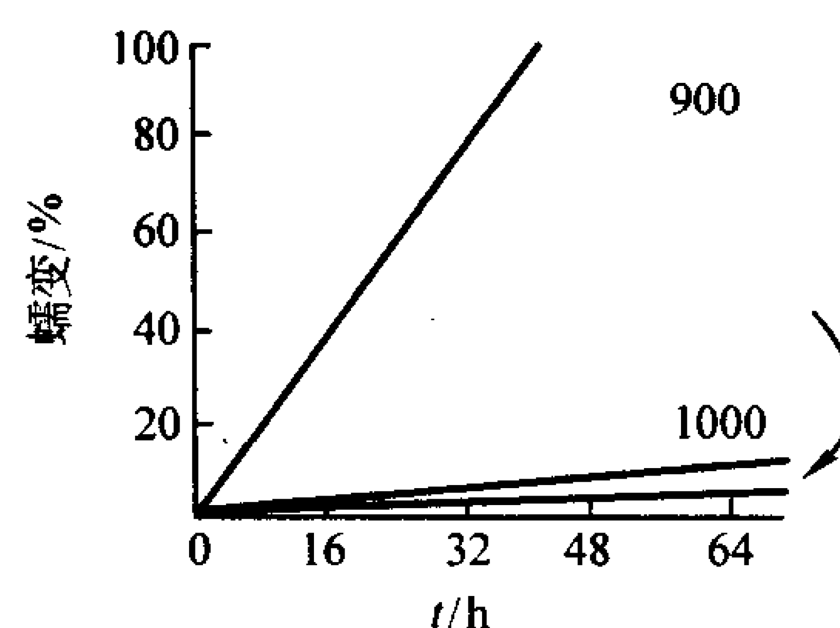
2）优越的能量吸收性能　UHMPE 纤维是玻璃化转变温度较低的热塑性纤维，韧度很好，在塑性变形过程中吸收能量。因此，它的复合材料在高应变率和低温下仍具有良好的力学性能，抗冲击能力比碳纤维、芳纶纤维及一般玻璃纤维复合材料高。UHMPE 纤维复合材料的比冲击总吸收能量 E_t/ρ 分别是碳纤维、芳纶纤维和玻璃纤维的 1.8 倍、2.6 倍和 3 倍，其防弹能力比芳纶纤维的装甲结构高 2.5 倍。图 3.10-18 所示为不同纤维的应力-应变曲线。



(a) 10%(1.8～2.3Pa/d),室温



(b) 30%(5.2～7Pa/d),室温



(c) 1.9Pa/d,160°F 高温

图 3.10-16　Spectra 纤维在不同条件下的蠕变值

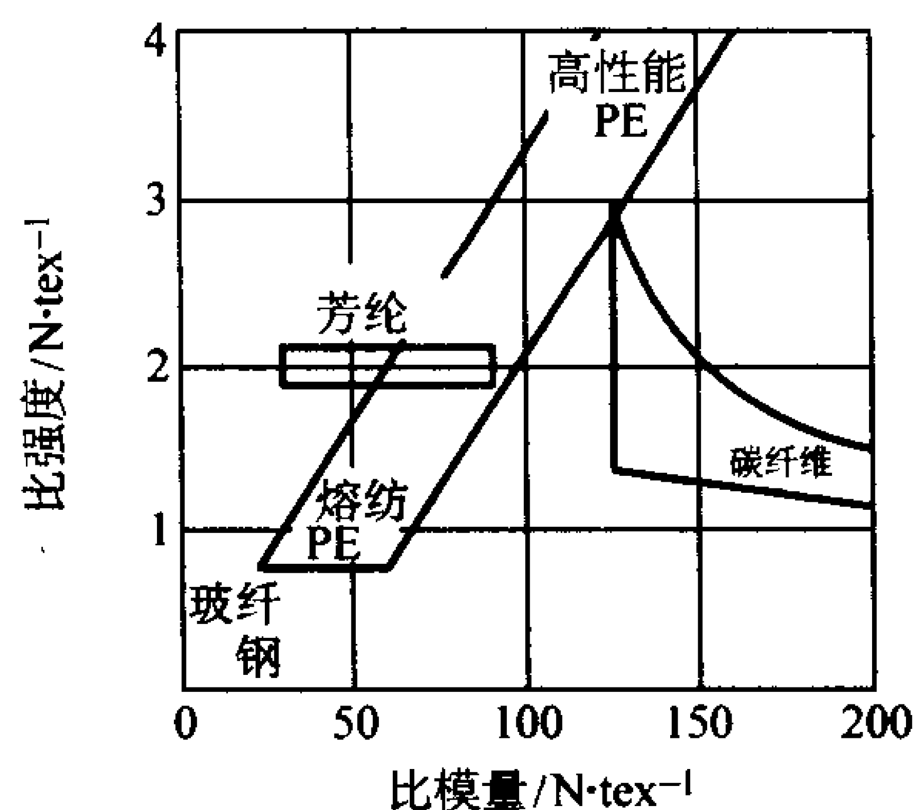


图 3.10-17　纤维的比强度和比模量

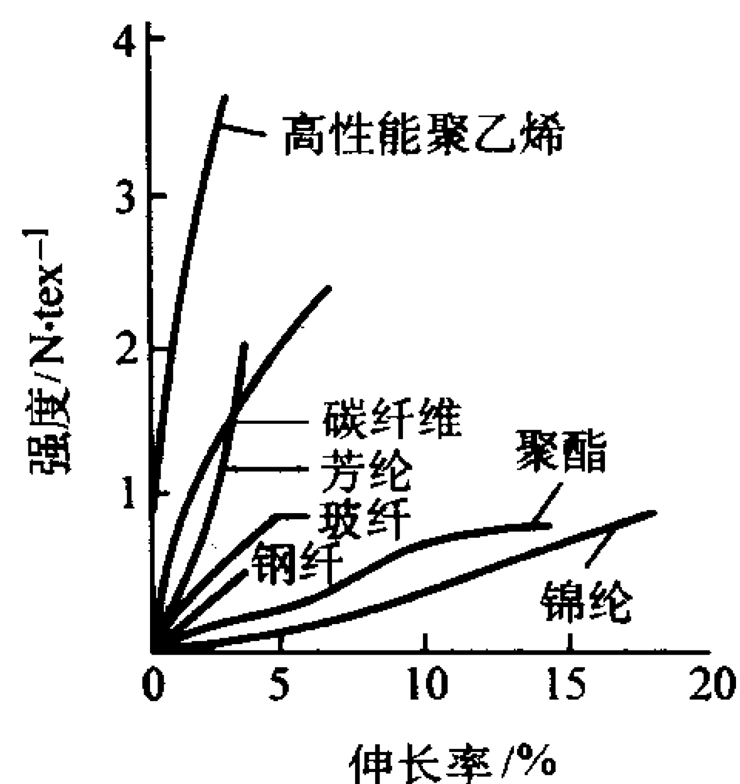


图 3.10-18　不同纤维的应力-应变曲线

3）良好的抗湿性和抗化学腐蚀性能　UHMPE 纤维具有高度的分子取向和结晶，使其具有良好的耐溶剂溶解的性能。Spectra 纤维在多种介质中，如水、油、酸和碱等溶液中浸泡半年，强度完全保留。Spectra 100 PE 纤维在水中浸泡 2 年，仍保留原有强度，还可防生物腐蚀。表 3.10-40 列出了 Spectra 100 PE 纤维和 Kevlar 纤维在各种化学介质中强度保留率的比较。表 3.10-41 列出了 Spectra 100 PE 纤维复合材料浸水前后力学性能的变化。由表可知，浸泡 28 天后，各项性能指标基本不变。

表 3.10-40　Spectra 100 PE 纤维和 Kevlar 纤维在各种化学介质中的强度保留率

浸泡 6 个月后的强度保留率/%		
介质	Spectra 100PE	Kevlar
10%洗涤剂	100	100
水压流体	100	100
海水	100	100
蒸馏水	100	100
煤油	100	100
汽油	100	93
1 mol/L 酸	100	40
冰醋酸	100	82
5 mol/L 氢氧化钠	100	42
氢氧化铵	100	70
全氯乙烯	100	75
次磷酸溶液	100	79
Clorox	91	0
甲苯	100	72

表 3.10-41 SpectraPE 复合材料浸水前后的力学性能

试验环境	拉伸性能		压缩性能		弯曲模量 /GPa
	强度 /GPa	模量 /GPa	强度 /GPa	模量 /GPa	
浸水前（干）	440	35	11.3	130	23.2
浸水7天	436	36	14.3	122	23.8
浸水28天	426	30	13.8	122	22.8

4）优越的耐磨性能　材料的耐磨性一般随模量的增大而减小，但对 UHMPE 纤维，趋势却相反，这是因为它的摩擦系数低。Spectra 900 PE 纤维的循环数 n 比芳纶纤维高 8 倍，耐磨性和弯曲疲劳也比芳纶纤维高，因此适宜用作绳索。

5）良好的电绝缘性和耐紫外线性能　UHMPE 纤维的介电常数和介电损耗值低，反射雷达波很少，因此对雷达波的投射率高于玻璃纤维。表 3.10-42 列出了不同材料的介电常数和介电损耗值。由表可知，聚乙烯材料的值最小，适于制造各种雷达罩。介电强度约为 700 kV/mm，能抑制电弧和火花的转移。

表 3.10-42 聚乙烯与其他材料电性能的比较

材料	介电常数	介质损耗因素/10^{-4}
聚乙烯	2.3	4
聚酯	3.0	90
有机硅树脂	3.0	30
尼龙-66	3.0	128
酚醛树脂	4.0	400
E 玻璃	6.0	60

6）可加工性　聚乙烯由亚甲基单元组成，C—C 键的自由旋转状态决定了该纤维的柔韧性。聚乙烯纤维的钩接强度和打结强度优于其他纤维，这亦是广泛用于绳索和高强度缆绳的原因之一。

7）热性能　根据所施应力不同，高强高模聚乙烯纤维能在 145～155℃短时间内保持固态。因此用它制成的纤维增强材料的使用温度可达树脂的固化温度（约 130℃）。

（2）超高分子量聚乙烯纤维的不足之处

1）界面粘结强度低　由于超高分子量聚乙烯纤维表面的惰性和非极性，浸润性差，因此纤维与基体之间的界面黏结强度低，影响了 UHMPE 纤维复合材料的力学性能，尤其是层间剪切、横向拉伸和断裂韧度等性能，限制了它作为结构材料方面的应用。因此，需要研究 UHMW PE 纤维的表面处理，改善界面状态以提高性能。

2）耐热性能低　超高分子量聚乙烯纤维的玻璃化转变温度较低，熔点也较低（150℃），存在蠕变问题，影响在高温环境下使用。在接近 100℃时，耐恒定静拉载荷能力迅速下降，不适于在此温度范围较长时间承受较大载荷的场合，如对纤维做长时间热处理，在承载较小时能保持它在室温时的性能。处理温度一般在 130℃，处理后纤维的尺寸较稳定，因此 UHMW PE 纤维复合材料的固化温度及其织物的成形温度均选择在此温度。由于耐高温性能低，对其复合材料的制造工艺和试件加工，都有一定的影响。如在纤维分子间生成架桥结构，可提高其耐热性能。

3）压缩强度低　由于 UHMPE 长链分子间的结合力（如范德华力）弱，超高分子量聚乙烯纤维复合材料的轴向压缩强度只有抗拉强度的 1/6～1/12，影响应用范围。因此需要研究 UHMPE 纤维与高性能碳纤维或玻璃纤维混杂，用其制成混杂复合材料，提高了压缩强度，得到预期的性能。

由于超高分子量聚乙烯纤维及其复合材料具有独特的优良性能，而且原材料来源丰富，成本比其他高性能纤维低，所存在的弱点通过研究可逐步解决。因此，UHMPE 纤维复合材料是最近 10 多年应用逐渐广泛的新型先进材料。

5.2 超高分子量聚乙烯纤维的制备

众所周知，纤维的理论断裂强度相当于高分子链完全伸展时的极限强度。

各种高聚物的极限强度见表 3.10-43。

表 3.10-43 各种高聚合物材料的极限强度

聚合物种类	分子截面积 /nm^2	极限强度 /$cN\cdot dtex^{-1}$	结晶模量 /$cN\cdot dtex^{-1}$	常规纤维强度 /$cN\cdot dtex^{-1}$
聚乙烯（PE）	0.193	328.5	2 399.9	7.94
聚酰胺 6（PA6）	0.192	279.0	1 376.4	8.38
聚氧甲烯（POM）	0.185	233.1	370.6	—
聚乙烯醇（PVA）	0.228	208.4	1 923.4	8.38
聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）	0.205	207.5	1 094.1	22.06
聚对苯二甲酸乙二酯（PET）	0.217	204.8	785.2	8.38
聚丙烯（PP）	0.348	192.5	441.1	7.94
聚丙烯腈（PAN）	0.304	173.0	—	4.41
聚氯乙烯（PVC）	0.294	149.2	—	3.51

以伸直链结晶代替常规聚乙烯纤维所具有的，沿纤维轴向排列的折叠链结晶区和无定形区的两相结构，是使纤维具有高强高模的技术关键。用 UHMW PE 作为原料是实现结构转变的保证。但是随着聚乙烯分子量的增大，熔体黏度剧增，采用常规的熔法纺丝工艺制造纤维有困难。为了解决这个问题，人们进行了大量的研究，开发了许多新的成纤方法，其中有实用价值的方法有两种。

1）超拉伸法和区域拉伸法　超拉伸法（super drawing）和区域拉伸法（zone drawing）是将被拉伸纤维加热或在一很窄的区段内加热到结晶温度（T_c）以上，进行超倍拉伸，使分子链重排，形成伸直链结晶，从而获得高强度高模量纤维。

采用常规纺丝－超拉伸工艺，原料聚乙烯的分子量不宜过大，得到的纤维断裂强度仅为 12.6cN/dtex，模量为 776.8cN/dtex。

2）冻胶纺丝－超拉伸法　该法是先把 UHMW PE 溶解在萘烷或液体石蜡等溶剂中，制成稀溶液（0.5%～10%），脱泡后经喷丝头挤出，骤冷成冻胶丝，于 90～150°C 进行超拉伸，可得高强高模纤维。其工艺过程示意图如图 3.10-19 所示。所得纤维的性能见表 3.10-44。

UHMW PE 的溶解是大分子的解缠过程，而冻胶原丝的形成实质上是 UHMW PE 大分子充分伸展奠定了基础。超拉伸不仅使纤维的结晶度和取向度提高，而且使折叠链片晶结构向伸直链转化，还可用于其他聚合体，如聚乙烯醇等。

1）原料的选用　原料 UHMW PE 的分子量越大，大分子的端基浓度就越低，可增加大分子间的相互作用力，使所得纤维的力学性能得以提高。但分子量越大，聚乙烯溶解就变得困难，得到的溶液浓度越低，这意味着工业生产的效率

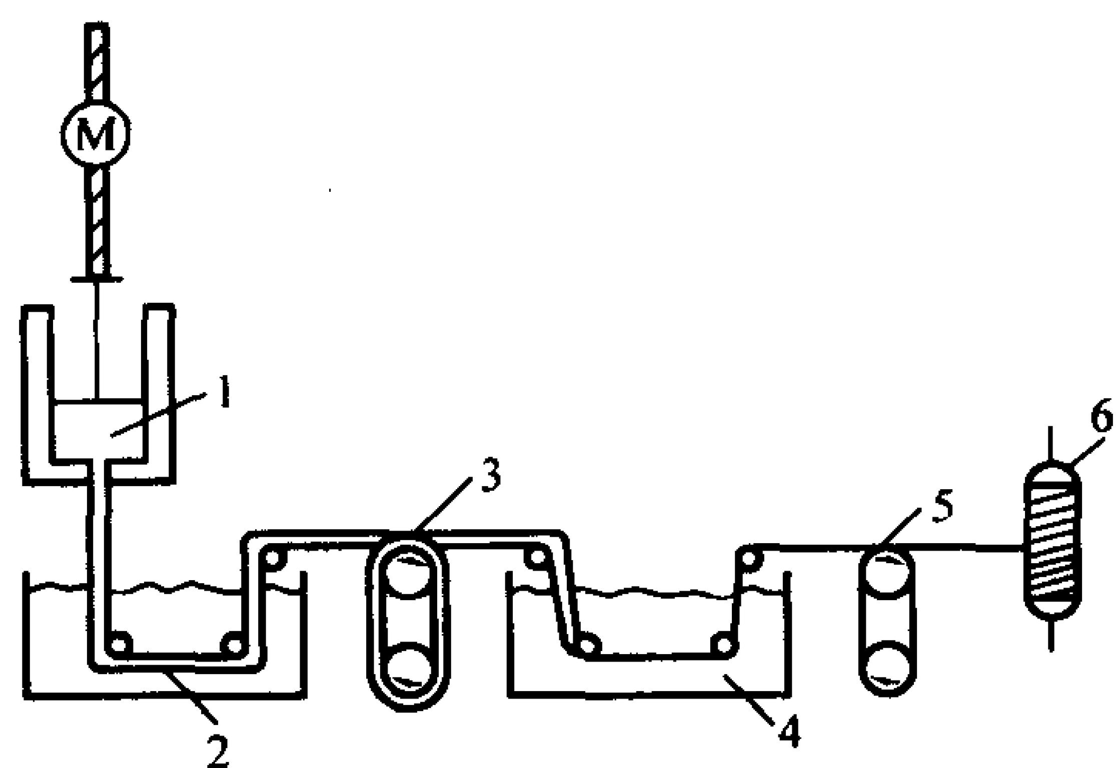


图 3.10-19　冻胶纺丝示意图

1—挤压泵；2—冷却槽；3，5—拉伸辊；4—拉伸槽；6—丝筒

表 3.10-44　冻胶纺丝法所制得高强高模聚乙烯纤维的性能

拉伸比	拉伸温度/℃	相对分子质量	强度/cN·dtex^{-1}	模量/cN·dtex^{-1}
32	120	1.50×10^6	30.89	934.78
55	100	1.1×10^6	29.13	945.37
116	100～140	4.0×10^6	38.84	1 247.26

低。所以在选用聚乙烯时，既应考虑产品的高性能，又要兼顾聚乙烯的均匀溶解和得到较高的溶液浓度。实践表明，用于生产纤维的 UHMW PE 的相对分子质量以（1～2）$\times10^6$ 左右为宜。如果分子量分布过宽，将造成溶解不均匀，低分子量聚乙烯首先进入溶解阶段，导致溶液黏度剧增，并占据大量溶剂，阻碍高分子量聚乙烯的溶解，影响纤维的力学性能，如图 3.10-20 所示。因此适当地控制 UHMW PE 的分子量分布是有必要的，特别是制备浓度较高的溶液时这点尤为重要。

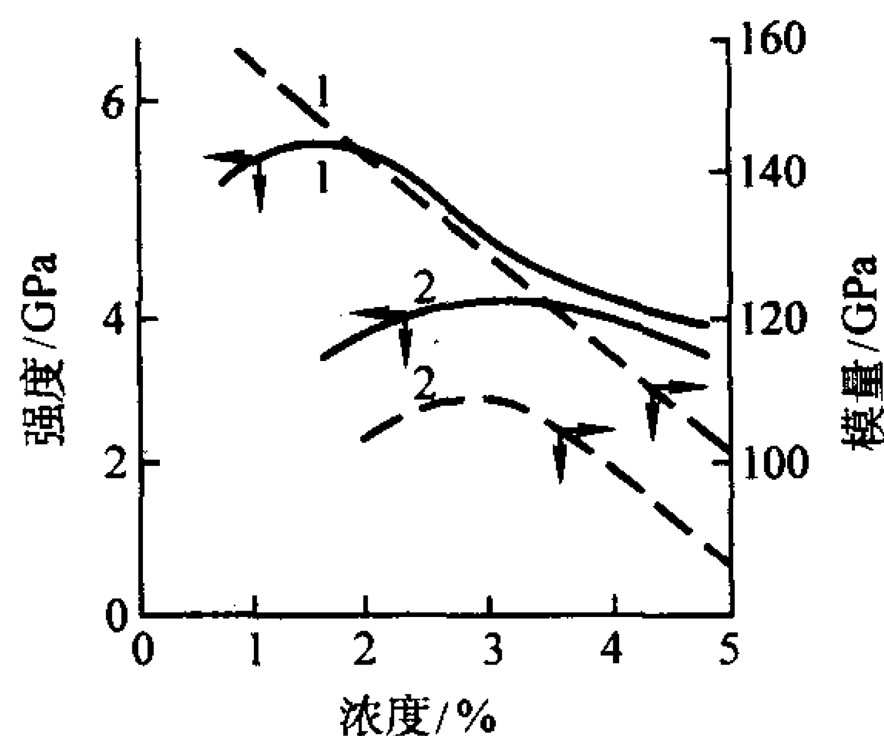


图 3.10-20　分子量分布对聚乙烯纤维力学性能的影响

1—$M_w/M_n=3$；2—$M_w/M_n=20$

UHMW PE 的粒度和堆砌密度对其溶胀和溶解也有较大影响，一般粒度控制在 80 目以下，堆积密度在 0.4 g/cm^3 以上。

2）溶剂　用于 UHMW PE 冻胶纺丝的溶剂有十氢化萘、液体石蜡和煤油等，溶解能力以十氢化萘为最高，可在较低的温度下溶解 UHMW PE，溶液均匀性好。十氢化萘易挥发，冻胶丝可不经萃取而直接拉伸，获得高性能的聚乙烯纤维。但十氢化萘价格昂贵，所以纤维成本较高。

3）抗氧剂与其他助剂　溶液中的聚乙烯在高温条件下易与氧气作用发生热氧化降解，如图 3.10-21 所示。溶液中添加氧化剂、热稳定剂，或使溶液与氧隔绝，均可有效地控制热氧化降解的发生。

这些抗氧剂是受阻酚，如 2，6－二叔丁基对甲酚、3－(3，5－二叔丁基－4－羟基苯）丙酸十八烷基酯等。热稳定剂为亚磷酸酯类，如十二烷基亚磷酸酯。

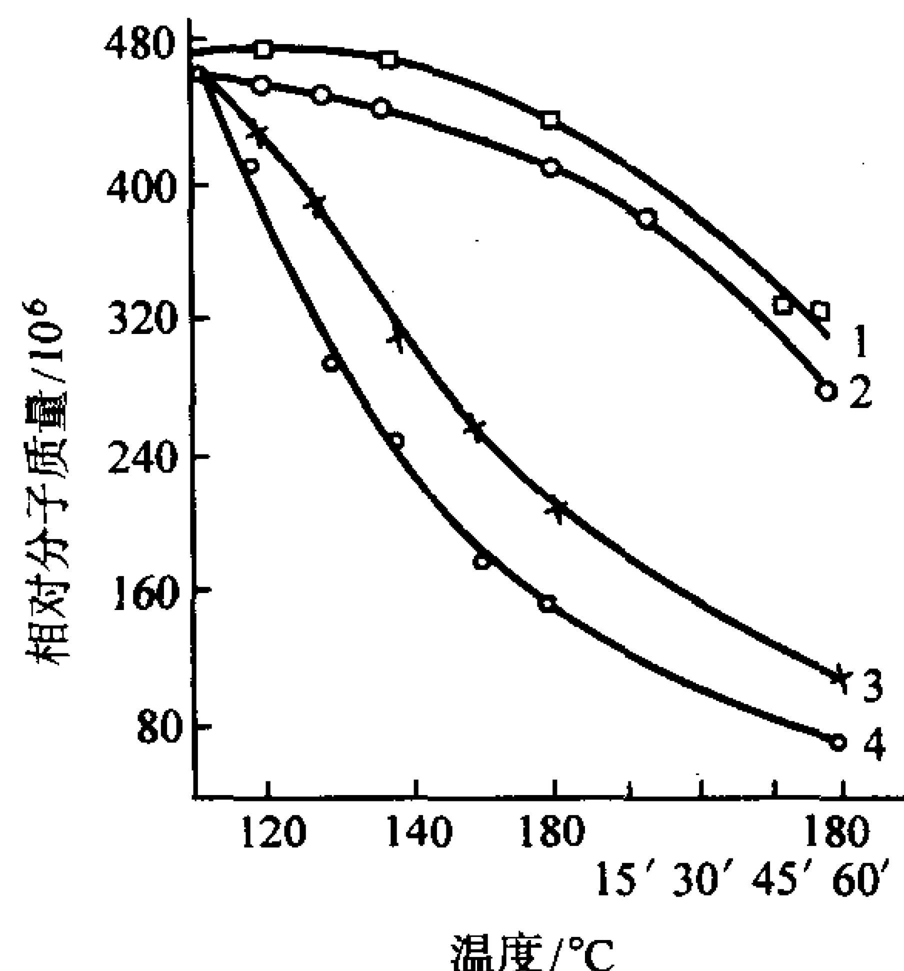


图 3.10-21　超高分子量聚氯乙稀降解曲线

（溶剂为煤油，180℃维持时间 60 min）

1—氮气浴，含抗氧剂 1076 3.82%；

2—空气浴，含抗氧剂 1076 3.82%；

3—氮气浴，无抗氧剂；4—空气浴，无抗氧剂

UHMW PE 溶液易黏附于金属壁上，当纺丝原液流经喷丝孔时，由于这种黏附作用，易产生毛细破裂，还伴随破坏冻胶丝中大分子网络结构，导致成品丝力学性能下降。在纺丝原液中加入硬脂酸铝可缓和黏附作用，并可适当提高纺速，改善冻胶丝的质量。

4）纺丝　将纺丝原液经喷丝孔定量挤出，在凝固浴中聚冷至冻胶化温度以下，使之成为冻胶丝。冻胶纺丝成形过程缓慢，虽然聚冷时会形成皮芯结构，但皮芯之间差异极小；冻胶丝中的聚乙烯大分子保持着解缠后的低缠结状态，并确保实施后拉伸工艺的要求。

正确选择喷丝板的各项参数，有利于防止大分子降解和稳定纺丝工艺。喷丝板孔径一般取 0.7～1.0 mm，孔数为 100，长径比为 4 左右。

纺丝原液的流变性受温度的影响极大，又与所使用的溶剂有关。纺丝温度升高，则所得冻胶丝具有良好的拉伸性能，原因是在高温状态下有利于大分子缠结的解除，在纺丝应力作用下，为超拉伸创造了条件。但过高的纺丝温度会导致大分子降解和影响丝条散热，故纺丝温度不宜过高。

UHMW PE 冻胶丝时，一般喷丝头拉伸倍数不大于 2。卷绕速度高，喷丝头拉伸倍数高，所得冻胶丝的可拉伸性下降。图 3.10-22 所示为成品纤维的断裂强度与纺丝温度的关系。

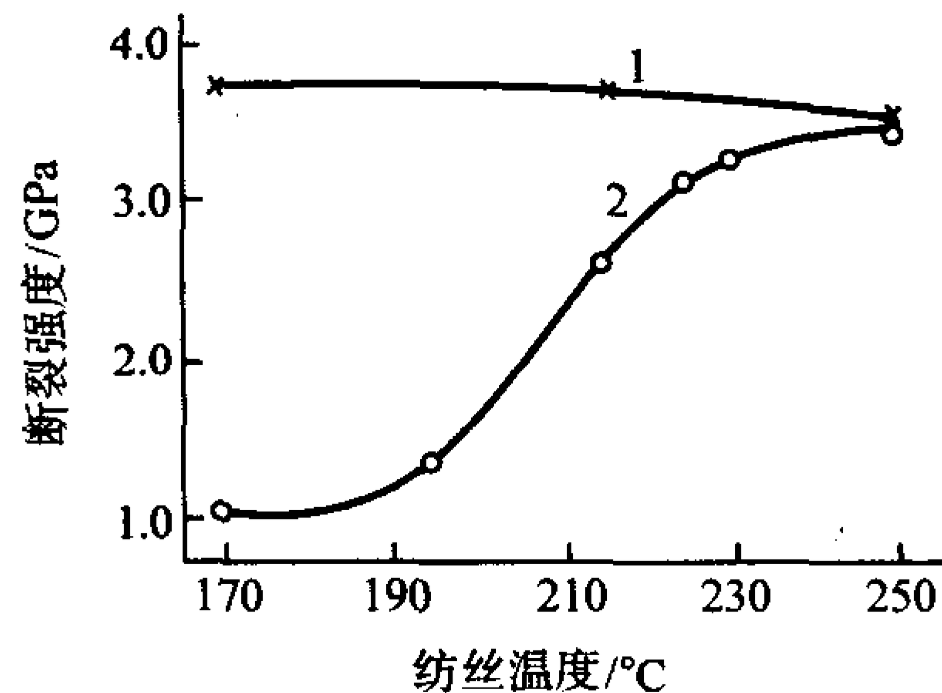


图 3.10-22　纤维断裂强度与纺丝温度的关系

石蜡油为溶剂；纺速 1 m/min；

卷绕速度：1—1 m/min；2—50 m/min

5）拉伸　冻胶丝所具有的折叠链表层结构保持了低缠结的性质，这仅为冻胶丝的超拉伸提供了条件，要制得高强高模的聚乙烯纤维还必须将冻胶丝进行拉伸，使其取向不断

完善，使层状结晶结构逐渐消失，折叠链大分子向伸直链大分子过渡，并转变成伸直链结构。常用方法有超拉伸法和水浴拉伸法。

① 超拉伸法　是将冻胶原丝进行慢速拉伸，使大分子链最大限度地沿着纤维轴向排列。采用该方法拉伸缠结点浓度低的冻胶丝，纤维容易因微小的伤痕或速度的变化等原因而产生断丝，从而不能进行长时间的稳定拉伸。且拉伸速度低，有效拉伸倍数小。

冻胶丝在进行超拉伸以前，需先进行萃取处理，使初生丝中溶剂含量大大降低，并改善冻胶丝的结构，以便进行有效的超倍拉伸。萃取时，冻胶丝浸在萃取剂中或用萃取剂喷淋冻胶丝进行连续萃取，萃取剂和初生纤维中的溶剂相互渗透，并萃取纤维中的部分溶剂。萃取剂可在干燥时蒸发而除去。萃取后的冻胶丝由于溶剂含量减少，丝条发生实质性的收缩，从而使其网络结构致密化，初始模量提高，增强丝条的抗张能力，避免冻胶丝不经萃取而直接拉伸的缺点，提升拉伸的稳定性和有效性，改善了纤维的质量。

② 区域拉伸法　此法主要应用于由熔纺制得的初生纤维、由高浓度纺丝液或由高分子量的聚合物制得的初生纤维的拉伸。拉伸主要发生在一段狭窄的加热区内，两端装有冷却装置，从而保证纤维的张力形变仅在小范围内进行。图3.10-23所示为区域拉伸装置简图。经区域拉伸后，纤维获得很高的取向，但结晶度很低，结晶缺陷很多，所得纤维模量较高，但强度较低。如在区域拉伸之后配以热处理，则可得到高取向度的具有完整的伸直链结晶的高强高模聚乙烯纤维。

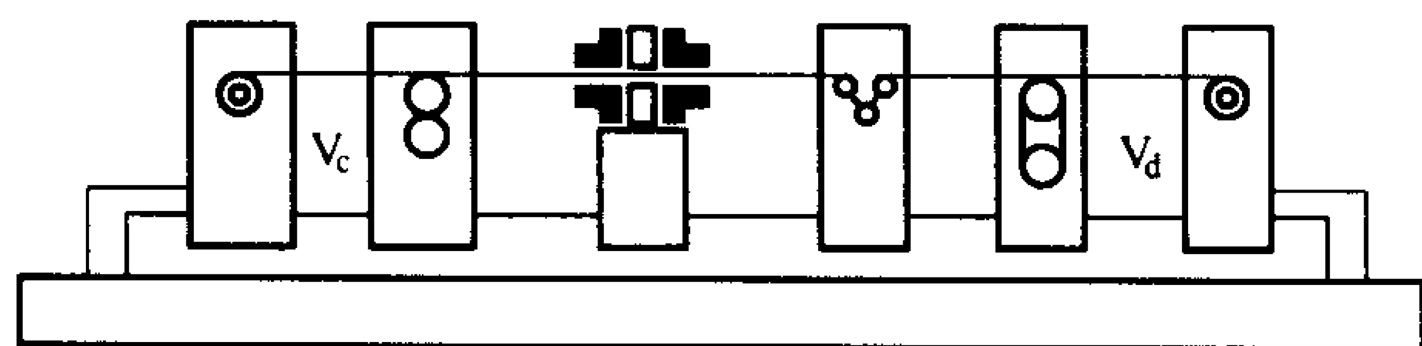


图3.10-23　区域拉伸装置简图

③ 水浴拉伸法　此法的特点是将初生纤维在热水浴中进行预拉伸，以获得一定的预拉伸倍数，并由于溶剂与水在高温时的相互扩散，可在一定程度上起萃取的作用。通过水浴预拉伸后的纤维，其溶剂含量下降，从而有效改善丝条的结构，使之有利于其后的热拉伸。经水浴预拉伸后，再进行超倍热拉伸，可得到具有较高物理力学性能的纤维。同时可以有效地提高拉伸速度。此法设备简单，操作便利，成本低。UHMW PE纤维随拉伸倍数增加，纤维的结晶度和取向度提高，强度和模量增大，当拉伸倍数大于40倍时，取向度不再增加，但纤维的强度和模量仍有所提高。

拉伸中大的片晶聚集体分解为稍有取向的片晶堆砌，然后片晶沿拉伸方向旋转，最终导致伸直链结晶微纤结构形成，大分子堆砌紧密，内应力增大，纤维熔融温度升高。

5.3 聚乙烯纤维的研究开发现状和发展前景

聚乙烯是目前全球产量和消耗量最大的五大合成树脂之首。2002年世界聚乙烯的生产能力已达到6851.7万吨/年，其中西欧生产能力约占20%、北美约占30%、日本约占5%、除日本以外的亚太地区约占24%、东欧占5%、非洲/中东占12%、中南美约占4%。美国PTAI协会的报告称，亚太地区聚乙烯（PE）消费量与日俱增，未来将超过北美成为世界上PE树脂消费量最大的地区。2001年亚太地区的PE净进口量为210万吨，预计到2006年将增至370万吨。

目前我国聚乙烯的消费结构大致为，LLDPE/LDPE：薄膜消费约占62%、中空制品占20%、管材占10%、注塑制品占6%、其他2%；HDPE：薄膜占16%、管材和板材约占22%、注塑制品占24%、中空制品占18%、纤维占8%、其他12%。

5.3.1 PE合成新工艺新技术

根据目前全球聚乙烯工业技术的发展趋势，重点研究开发气相法生产长支链LLDPE技术、气相法生产高级烯烃共聚的LLDPE技术、茂金属催化剂和齐格勒－纳塔催化剂相混合催化剂的研究、制备与使用等。近期国外一些聚乙烯合成新技术有Basell公司采用新型生产HDPE的Advent C铬催化剂，能在一步反应中生产出具有宽分子量分布的HDPE，而传统钛基催化剂需要两步；韩华公司采用伊斯曼公司提供的Energx DCX PE技术生产LLDPE，可以得到一种新的己烯基聚合物，其性能可与辛烯和茂金属LLDPE竞争；住友公司开发釜式反应器串联生产LDPE，其成本可以与管式反应器相竞争；另外国外一些小型聚乙烯公司不再生产聚乙烯而集中精力从事聚烯烃催化剂的开发与生产。聚乙烯合成与应用的研究热点集中在双峰聚乙烯方面，双峰聚乙烯指相对分子质量分布呈现两个峰值的聚乙烯树脂，该树脂有效解决了增加聚乙烯分子量所带来的挤出、模塑、热成形性能下降的问题，使聚乙烯在刚性和柔性方面得到有机结合，目前国内关于聚乙烯最新合成与应用形报道，主要集中在双峰聚乙烯方面，而且消费量和新建装置逐年增加。

5.3.2 PE纤维的新用途新技术

1）PE抗撕裂纺织品　美国联合信号公司使用自产的超高强力聚乙烯纤维织人尼龙中，生产出具有卓越抗撕裂和耐磨性能的产业用纺织品。

据介绍，联合信号公司研制的抗撕裂纺织品中聚乙烯纤维的强力比尼龙高7倍，能有效防止任何穿刺及撕裂口的延伸扩展。

由于联合信号公司生产的抗撕裂纺织品具有优异的抗撕裂作用，靴鞋、滑雪服及运动装备制造业对这种纺织品产生了极大的兴趣。世界各地对超高强力聚乙烯纤维的需求日益增加。联合信号公司在弗吉尼亚州科洛尼尔海茨建立了一座超高强力聚乙烯纤维生产厂，现已全面投产。

2）PE抗辐射材料　位于美国迈阿密地区的辐射屏蔽技术研究所宣称，他们开发了一种改性聚乙烯（PE）和聚氯乙烯（PVC）的新技术。采用该技术改性的聚乙烯和聚氯乙烯具有抗核辐射能力，可以用作核辐射屏蔽材料。这种聚合物衬层采用一种特殊工艺（没有透露细节问题）进行处理，使之具有一种电子共振效应，可以有效地对辐射进行吸收。该聚合物衬层与天然或合成无纺布材料生产一种织物，用于制备可以抗辐射的安全服装。这种服装的重量仅是传统铅服装的1/5。该织物的商标是Demron，它的抗辐射能力在现有的防护服装之上。该材料已经过包括哥伦比亚大学和乔治亚技术研究院的独立检测。Demron产品既可用于军事方面，也可用于民用方面，可以用于生产防护服装、帐篷，还可以生产飞机衬里。

研究人员称，聚合物衬里通过改性可以使它的电子层和重金属的电子层相似，可以吸收核辐射。最初开发这种材料的目的是用于医务人员防X射线，但是随着人们对核恐怖的关心也拓宽了该材料的新用途。辐射屏蔽技术研究所认为，在不久的将来该材料制备的服装将会取代现有的核辐射屏蔽服装。

3）乙烯－乙烯醇共聚物　乙烯－乙烯醇共聚物简称EVOH，与聚二氯乙烯（PVDC）和聚酰胺（PA）并称为世界上三大阻隔树脂。其比例通常为20%～40%的乙烯、60%～80%的乙烯醇，因此结合了聚乙烯醇的阻气性和聚乙烯的可

加工性的特点。20世纪50年代，美国杜邦公司首次通过共聚、醇解反应得到了EVOH。1972年，可乐丽公司最早实现了EVOH树脂的工业化生产。EVOH树脂具有出色的阻气性，是聚乙烯的1万倍；EVOH具有优良的耐油和耐有机溶剂性，这使得EVOH可用来包装油类食品、农用化学品及有机溶剂等；EVOH的抗静电性能，又可作为电子产品的包装等；同时它也能够再生，不含氯和二噁英，是绿色环保产品。

EVOH树脂的主要用途归纳如下。

① 作为包装材料，大量用于食品加工业。可用于调料、果汁、番茄酱、肉类、乳酪和水果等的包装盒、塑料瓶或保鲜膜。

② 非食品应用的包装，包括溶剂、化妆品、医药品、牙膏软管、电子产品。

③ 与高密度聚乙烯（HDPE）共混，制造汽车油箱或内衬、空调设备构件，因为EVOH可减少汽油或氟里昂的渗漏。同时HDPE/EVOH油箱比传统金属油箱更轻、更经济，也符合日趋严格的汽车排放标准。

④ 鉴于其出色的耐候性和阻气性，建筑上可作为供暖管道材料。

⑤ 各种纺织品的热熔黏合与涂层，提高耐水性、耐干洗性。

⑥ 制造复合纤维，用该种纤维制成的布料具有良好的保温性、吸汗性、透气性。

⑦ 制成中空纤维膜，用于血液透析、血浆分级。

⑧ 制造人造肾脏。

5.4　超高分子量聚乙烯纤维的应用

聚乙烯纤维其模量接近碳纤维，耐冲击性强度仅次于聚酰胺6，比能量吸收优于所有的合成纤维。聚乙烯为非极性高聚物，在外电场作用下，分子极化属电子极化，介电常数为2.3左右，较其他纤维低，因此适合在高频电波下使用。聚乙烯大分子中不存在偶极分子，其大分子在外电场作用下仅发生变形极化和诱导极化，而且极化速度很大，分别为10^{-10} s、10^{-13} s、10^{-15} s，这决定了聚乙烯纤维具有良好的电波透射率且与入射角无关，因此聚乙烯纤维是优良的电子和电器工业材料。由于聚乙烯C—C键可自由旋转决定了纤维的柔韧性，打结强度和钩接强度优于其他纤维可广泛应用于绳索和高强高模缆绳。它还具有良好的耐化学试剂、抗紫外线、低吸湿性等优点，但它也有蠕变严重、黏结力低、熔点低等缺点。

该种纤维可大大减轻材料的重量，提高材料的耐冲击性和减震性、保持材料的电绝缘性和电磁透析性。高强高模聚乙烯可以制造头盔、装甲板、防尘板及冲击板，也可用于制造运动器材和医用材料。

有机热塑性纤维及其复合材料的发展，使高性能的结构复合材料，从航空航天的应用扩展到一般工业上的应用。超高分子量聚乙烯纤维的主要应用有以下几个方面。

1）应用于绳索等结构　用作舰绳、电缆和鱼网等。这些产品轻质高强、耐磨、防湿和断裂伸长大。UHMPE纤维的绳索，在自重下的断裂长度比钢绳大得多，也比芳纶纤维大得多。如以Spectra 900 PE纤维代替Kevlar纤维制成的绳索，应用于军舰舰绳，其直径减少12%，重量减轻52%，而强度却提高了10%。用作停泊索和海底电缆，解决了传统材料的水解和腐蚀问题。

2）防弹击和抗冲击的应用　UHMPE纤维的冲击韧度很好，比冲击总吸收能量是高性能纤维中最高的。其织物用作防弹衣，正交铺层的复合材料制作防弹头盔，Spectra纤维复合材料的比弹击载荷值U/ρ是钢的10倍，是玻璃纤维和芳纶纤维的2倍多。它也是最强最轻的装甲结构，包括用作坦克、车辆和飞机等的装甲。矿工、车手和登山运动员等的头盔，以及各类防冲击板，现在也有用UHMPE纤维替代玻璃纤维。Spectra 100 PE纤维复合材料对防护生命具有很大的潜力。

3）制造高性能的薄壁高压容器　采用缠绕或手糊方法制成，由于UHMW PE纤维的抗拉强度高，抗化学腐蚀和抗溶解性能好，其复合材料制成的压力容器适用于存贮各种气体或液体介质。其形状转换的有效性约为98%，UHMPE纤维压力容器的性能系数比芳纶纤维大45%。

4）用作雷达的投射和吸收材料　UHMW PE纤维的介电常数低，介电损耗值低，电信号失真小，比传统用作雷达的玻璃纤维（GF）低，而它的投射系数比GF的高。其复合材料制成的各种类型的雷达罩应用于不同场合。

5）用作水上结构　如潜艇、船体，使船身经久耐用。还用作潜望镜和海上平台等的结构材料。此外，广泛用作救生船、风帆、帆布篷和防水衣服等。因为UHMW PE纤维复合材料的防湿性、防海水腐蚀、耐磨性和防刮伤性能都很好。

6）航空航天结构的应用　由于UHMW PE纤维复合材料轻质高强和防撞击性能好，适用于各种飞机的翼尖结构、飞船结构和浮标飞机等。

7）用作建筑材料　如墙体、隔板结构等。用UHMW PE短纤维增强水泥复合材料，可以改善水泥的韧度，提高其抗冲击性能。

8）运动设备的应用　用作各类球拍、滑雪板、冲浪板和自行车等。由于UHMW PE纤维复合材料的比强度和比刚度高，而且韧度和损伤容限好，制成的运动器械既耐用又能出好的记录。

9）用作生物材料　UHMW PE纤维增强复合材料用于牙托材料、医用移植物和整形缝合等方面，它的生物相容性和耐久性都较好，并具有高的稳定性，不会引起过敏，已做临床应用。还用于医用手套及其他医疗设施等方面。

编写：张　瑜（东华大学）

第 11 章　特 种 纤 维

1　芳香族聚酰胺纤维

1.1　对位芳香族聚酰胺纤维

1.1.1　PPTA 纤维的结构与性能

（1）PPTA 纤维的结构

图 3.11-1 所示为 PPTA 纤维的结构示意图，可以看出，由于分子链内相邻共轭基团间的相互作用，使酰胺基和对苯二甲基能在一个平面内稳定地共存，由氢键联结的聚酰胺分子平行堆砌成片状微晶，相邻的氢键平面由范德华力结合在一起，这样氢键平面好似紧密堆砌的金属晶格一样起着滑移面的作用，使之易于剪切和拉伸流动取向而形成液晶。

对于 PPTA 纤维结构模型的提出，具有代表性的主要有褶片层结构和皮-芯层结构模型，它们都认为纤维有表皮层存在，通过原子力显微镜（AFM）和反相气相色谱（IGC）的观察，发现了 PPTA 晶体的斑点较少且分布比较均匀，基本在矩形网络上。而 Graham 等则采用界面力显微镜（IFM）通过测量 PPTA 纤维的纳米级力学性能，分别测得皮层和芯层的模量为 13.4 GPa 和 60.2 GPa，也有效地证明了 PPTA 纤维皮－芯层结构的存在。

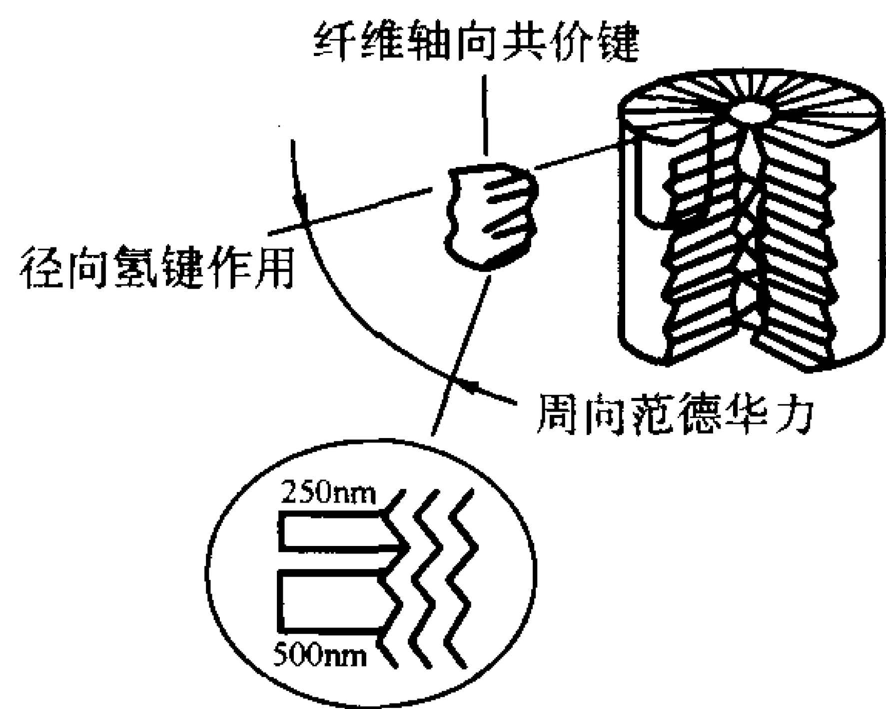


图 3.11-1　聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的结构

PPTA 分子的结晶单元结构如图 3.11-2 所示。其结晶单元尺寸为 $a=0.787$ nm，$b=0.519$ nm，$c=1.29$ nm，c 轴的尺寸表明 PPD-T 分子链在结晶区域内是完全伸直的。其链段与 c 轴之间的取向角为 6°，与对苯酰基段为 14°，酰胺基和相邻聚合物链羰基之间的距离约为 0.3 nm，NH—O 之间的夹角为 160°，这种结构使得相邻分子链之间产生很强的氢键。酰胺键平面和对苯二酰段的亚苯基平面的夹角为 30°，酰胺键平面和对苯二胺段的亚苯基平面的夹角为 38°，键的自由旋转受阻，分子链就表现出刚性棒状特征。

（2）聚合物制备及纺丝

1）聚合物制备　PPTA 的制备有界面缩聚和低温溶液缩聚两种，工业生产上采用后者。其生产工艺流程如图 3.11-3 所示。在研究初期，所用酰胺类溶剂为六甲基磷酰胺（HMPA），但在 19 世纪 70 年代后期，发现 HMPA 有致癌作用，且溶剂回收困难，随后改用 N-甲基吡咯烷酮（NMP），其溶解性能较 HMPA 差，为改善其溶解性能，通常加入 LiCl、$CaCl_2$ 等盐类，产生溶剂分子与金属阳离子的络合，增加体系溶剂化作用，增加 PPTA 在其中的溶解性能，加深缩聚反应的程度。

对苯二胺和对苯二甲酰氯的反应很快，反应开始后几分钟就出现爬杆，接着产生冻胶，在进一步的强剪切作用下，聚合物析出，此后聚合物的分子量几乎不再增加。

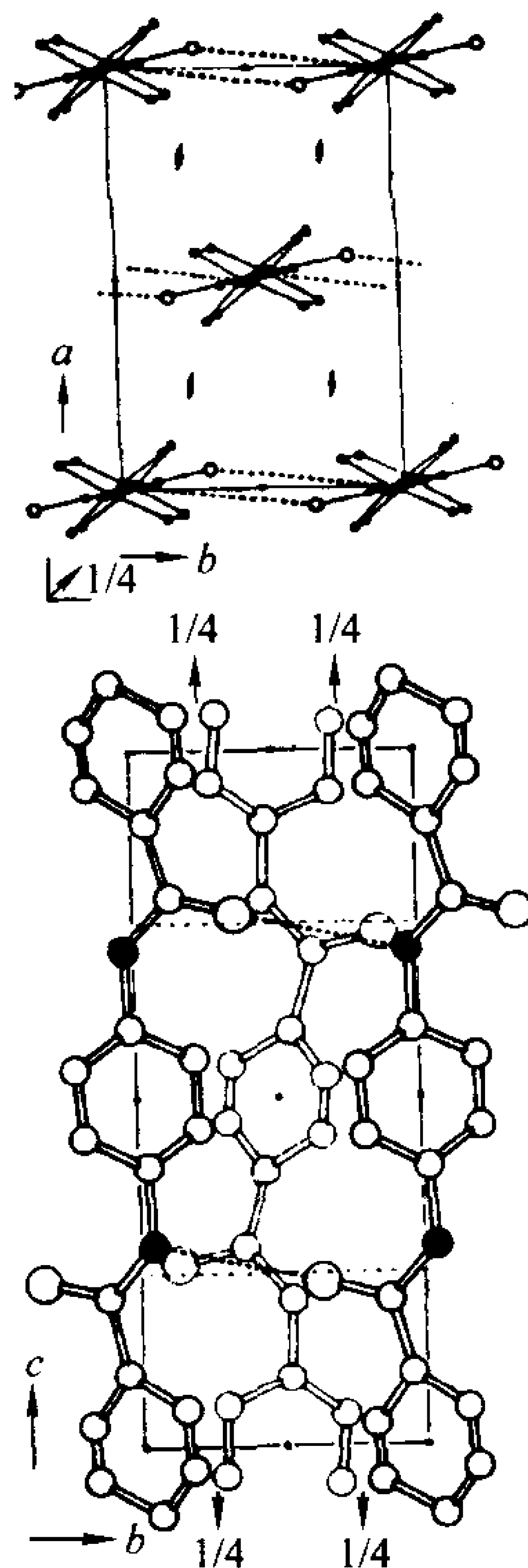


图 3.11-2　聚对苯二甲酰对苯二胺的晶格结构

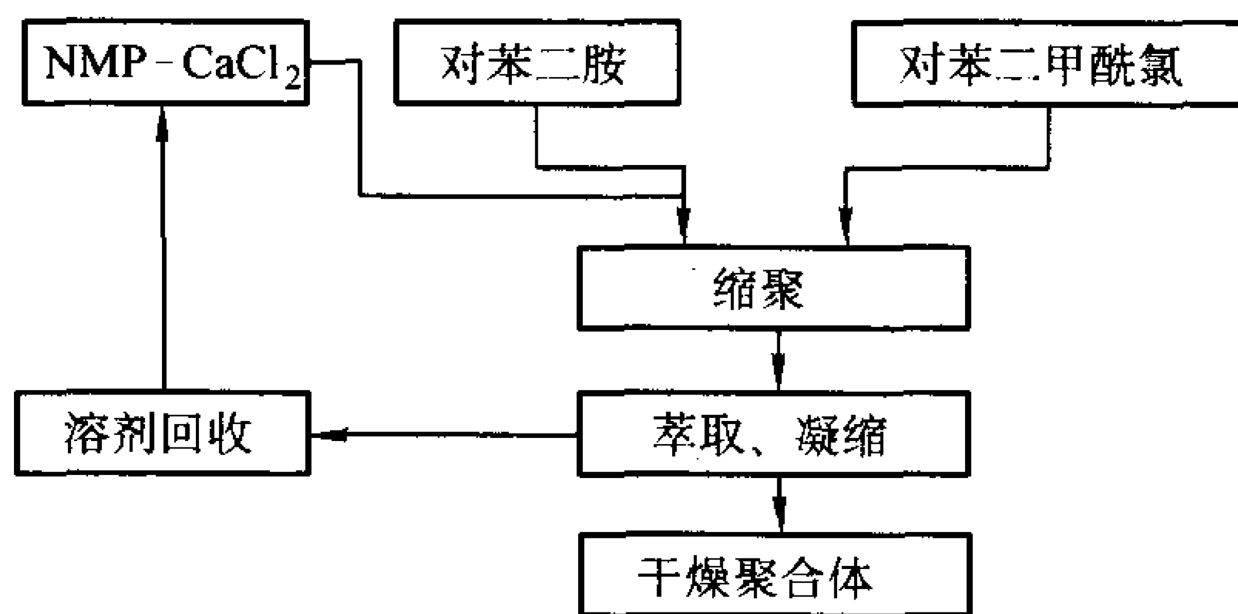


图 3.11-3　PPTA 低温溶液缩聚工艺示意图

反应起始单体浓度在 0.4 mol/L 时为最佳。小于 0.4 mol/L，反应体系中的杂质含量相对增加，副反应增多，不能得到高分子量的聚合物；大于 0.4 mol/L，聚合体系很快产生凝胶，聚合物较早地就从溶剂中析出，不能充分进行聚合反应。

作为纤维级的 PPTA 要求具有较高的分子量，聚合物的比浓对数黏度大于 4 dL/g，数均分子量在 2 万左右，聚合度为 84，链长为 108 nm。

通常测定 PPTA 的分子量以浓硫酸为溶剂，浓度为 0.05 g/mL，在 25℃下采用乌氏黏度计测定，其比浓对数黏度与分子量之间的关系为：

$$[\eta]=KM\text{n}^{a} \tag{3.11-1}$$

式中，$[\eta]$ 为特性黏度。温度为 25℃，溶剂为 100% 的浓硫酸。当相对分子质量为 $0.8\times10^4\sim4\times10^4$ 时，$K=9.4\times10^{-6}$，$\alpha=1.7$；当相对分子质量为 $4\times10^4\sim6\times10^4$ 时、$K=1.46\times10^{-2}$，$\alpha=1$。

2）纺丝　PPTA 不溶解于有机溶剂，但可溶解于浓硫

酸。PPTA/H_2SO_4 溶液体系中，质量分数为20%的溶液在80℃下从固相向向列型液晶相转移，到140℃时向各向同性溶液相转移，因此，PPTA的液晶纺丝喷丝板的温度必须控制在80～100℃，而且为使液晶分子链通过拉伸流动沿纤维轴向取向，必须具有足够大的纺丝速度。要满足这两个要求，采用在喷丝板与凝固浴之间设置空气层的干湿法纺丝最为有利，如图3.11-4所示。因为凝固浴的凝固剂（水）温度希望控制得较低（0～4℃），以利于PPTA大分子取向状态的保留和凝固期间纤维内部孔洞的减少，空气层的存在允许高温原液和低温凝固浴的独立控制，可以使水温与纺丝温度之间保持较大的温差，同时也有利于提高纺丝速度。利用这一工艺可制造出强度和初始模量比传统纺丝纤维高2～4倍的纤维。

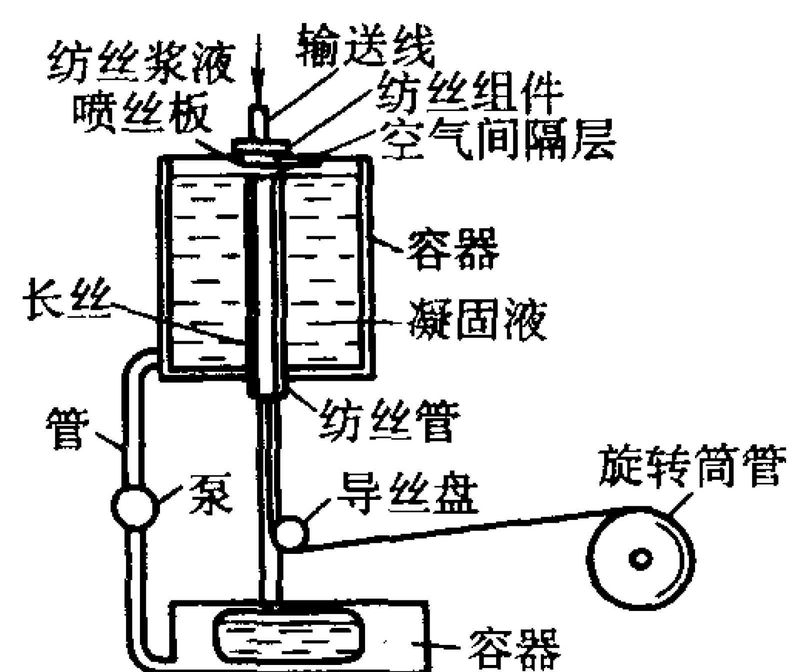


图3.11-4 干湿法纺丝工艺图

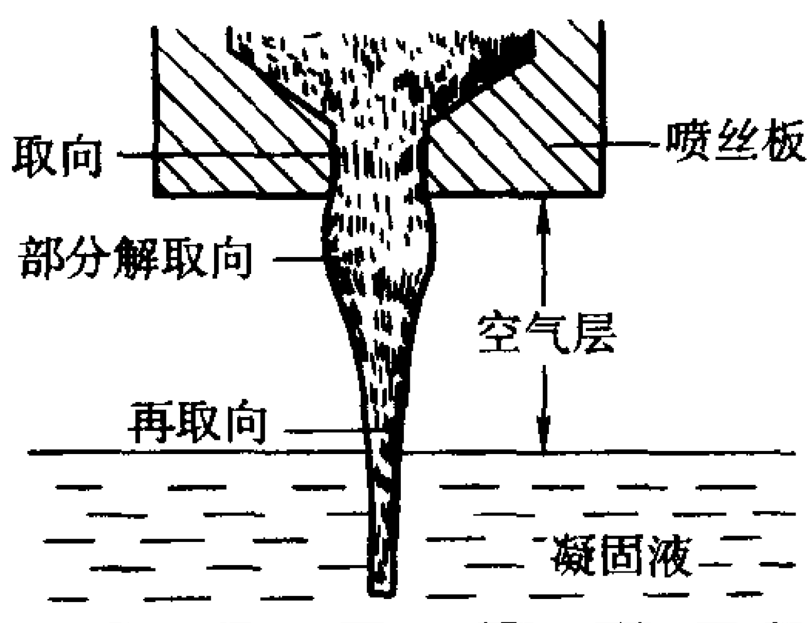


图3.11-5 干湿法纺丝过程中的分子取向模型

干湿法纺丝中聚合物分子取向机理如图3.11-5所示。各向异性的液晶溶液从喷丝板的细孔中挤出时，由于细孔中的剪切，液晶区在流动方向上取向，因溶液的黏弹性，细孔中出口处液晶区的取向略有散乱，然而这种散乱在空气间隔层随纺丝张力引起的长丝变细而迅速恢复正常。变细的长丝保持高取向分子结构被凝固，从而形成高结晶、高取向度的纤维结构，使纤维具有优良的力学性能，而不需要对其进行后拉伸即可使用。

PPTA卷绕丝经过高温紧张热处理，可以进一步提高结晶度。

(3) PPTA纤维的性能

1) 力学性能 图3.11-6所示为PPTA纤维及其他产业用纺织纤维的应力-应变曲线比较。由图3.11-6可知，PPTA纤维的断裂强度为24.86 cN/dtex，是钢丝的5倍，尼龙、聚酯纤维和玻璃纤维的2倍；同时它的模量也很高，达到537 cN/dtex，是钢丝的2倍，高强聚酯的4倍，高强尼龙的9倍。高模PPTA纤维的模量高达1103 cN/dtex，断裂伸长非常低。

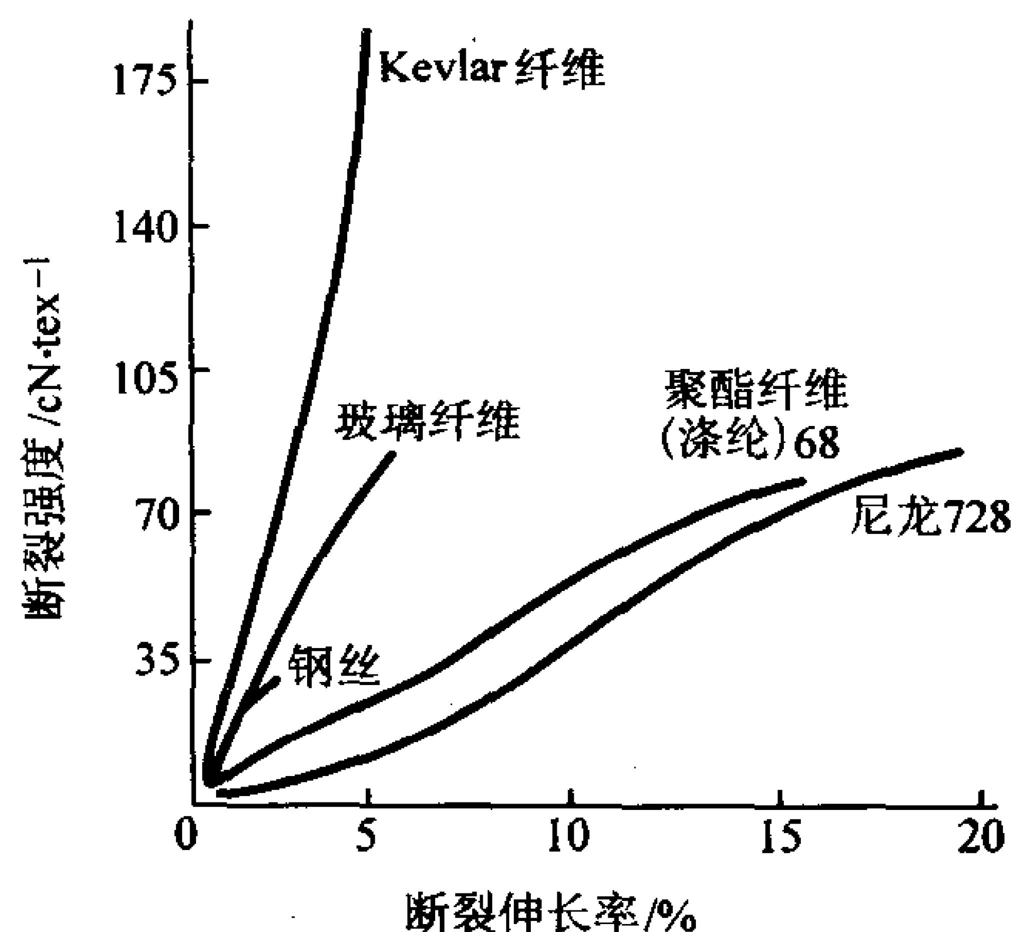


图3.11-6 PPTA纤维及其他产业用纤维的应力-应变曲线

作为产业用纺织纤维，对比强度有较高的要求。比强度使用抗拉强度和抗拉模量与密度之比。图3.11-7所示为芳纶及其他产业用纤维比强度的比较。由图3.11-7可知，Kevlar 29和Kevlar 49的比强度高于其他产业用纤维，比模量介于玻璃纤维和高模量硼纤维和石墨纤维之间。

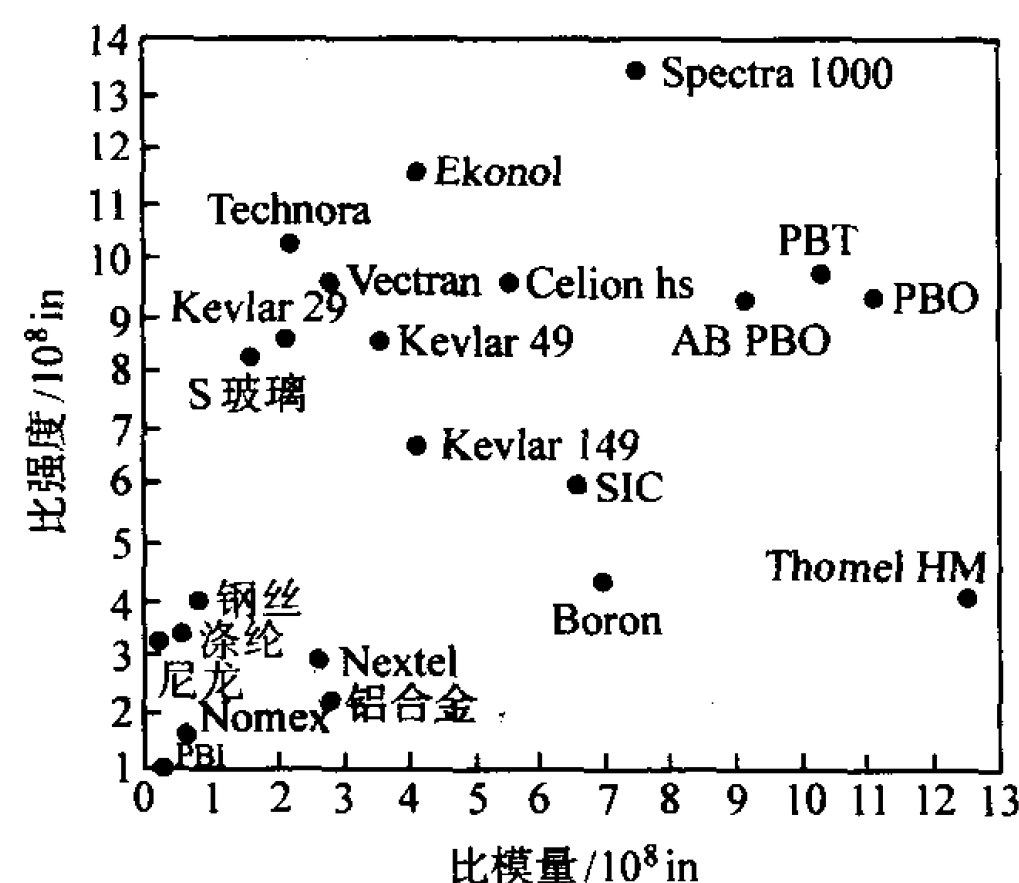


图3.11-7 不同增强纤维的比强度

为了适应不同用途的需要，美国杜邦公司和荷兰阿克苏公司分别开发了不同的PPTA品种，已工业化生产的PPTA纤维的主要种类及力学性能见表3.11-1。

表3.11-1 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的性能

PPTA纤维种类	纤度/dtex	密度/g·cm⁻³	抗拉强度		抗拉模量		伸长率/%	吸湿率/%
			cN·dtex⁻¹	GPa	cN·dtex⁻¹	GPa		
Kevlar	1.66，2.5	1.44	25.99	2.9	621.50	70	3.6	5～7
Kevlar 29	1.66，2.5	1.44	25.99	2.9	621.50	70	3.6	5～7
Kevlar 49	1.66	1.45	24.63	2.8	881.40	99	2.4	3～4
Kevlar 119	1.66，2.5	1.44	27.12	3.1	485.90	54.7	4.4	5～7
Kevlar 129	1.66	1.44	29.95	3.4	881.40	99	3.3	4～6
Kevlar 149	1.66	1.47	20.00	2.3	1 247.52	144	1.5	1.5

续表 3.11-1

PPTA 纤维种类	纤度 /dtex	密度 /g·cm⁻³	抗拉强度		抗拉模量		伸长率 /%	吸湿率 /%
			cN·dtex⁻¹	GPa	cN·dtex⁻¹	GPa		
Kevlar KM_2	1.66	1.44	29.38	3.3	565.00	4.2	3.3	5~7
Twaron SM1000	1 680/1 000f	1.44	24.07	2.7	581.95	66	3.4	7.0
Twaron HM1055/6	405/250f 8 050/5 000f	1.45	24.63	2.8	977.45	125	3.5	7
Twaron HM2200	1 680/1 000f	1.45	24.63	2.8	881.40	100	2.7	5.5
Twaron HS2000	3 360/2 000	1.44	29.95	3.8	797.78	90	3.5	5.5
Twaron SM1041	1 680/1 000	1.44	24.07	2.7	531.10	60	3.5	7

2) 热性能　PPTA 纤维的玻璃化温度为 345℃，分解温度为 560℃，极限氧指数为 28~30。PPTA 纤维的强度和初始模量随温度的升高而降低，但它在 300℃下的强度和模量比其他常规纤维如聚酯纤维、尼龙等，在常温下的性能还好。在干热空气下，180℃、48 h 的强度保持率为 84%；400℃下为 50%；零强温度为 455℃。同时，其耐低温性能也较好，在 -196℃下，Kevlar 49 纤维不发脆，不分解。温度对纤维强度和模量的影响如图 3.11-8 和图 3.11-9 所示。

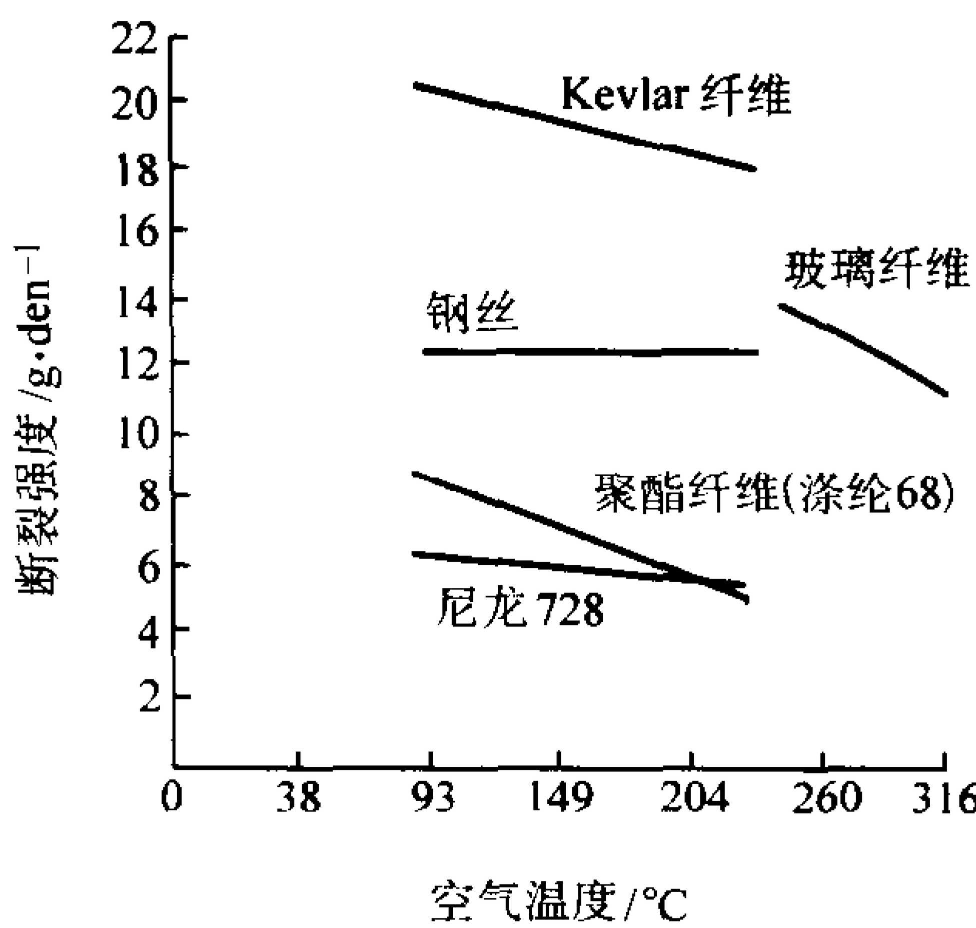


图 3.11-8　空气温度对 Kevlar49 及其他纤维强度的影响

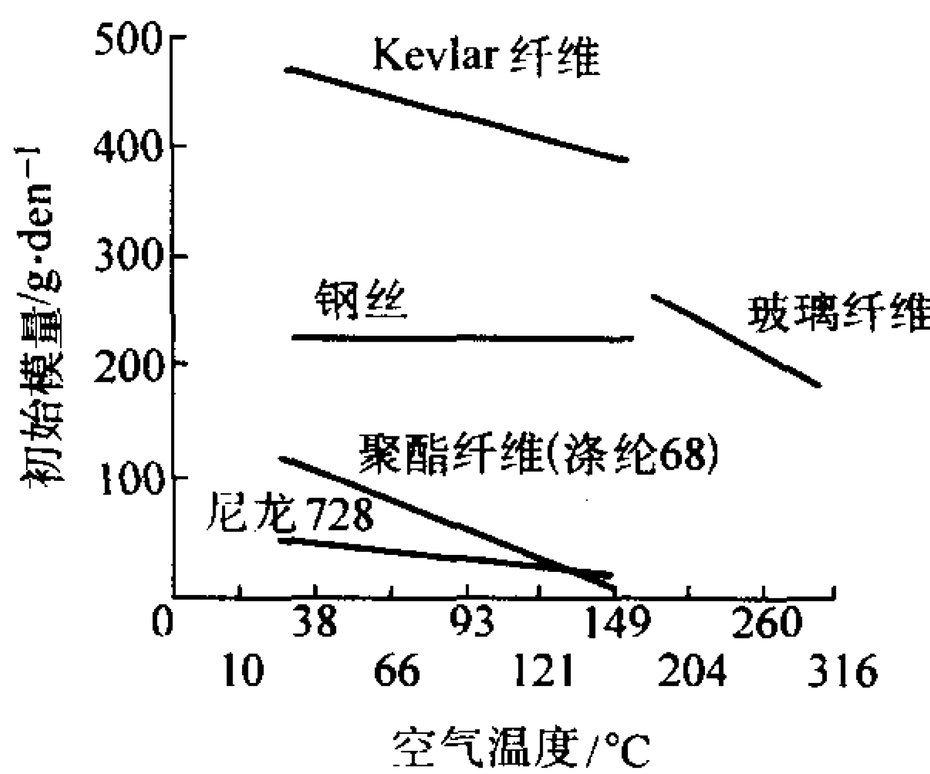


图 3.11-9　空气温度对 Kevlar49 及其他纤维模量的影响

3) 压缩和剪切性能　芳纶纤维为轴向伸展的聚合物，链赋予纤维高的纵向弹性模量，芳香族环及电子的共扼体系赋予纤维高的化学稳定性和力学刚性；横向为氢键结合，氢键使酰胺基具有稳定性，但它比纤维轴向的共价键要弱得多，因此，芳纶纤维的纵向强度较高，而横向强度较低。Kevlar 纤维的拉伸、压缩和抗剪性能见表 3.11-2。可见抗拉强度和抗压强度之比为 5:1，抗拉强度和抗剪强度之比为 17:1，抗拉模量和切变模量之比为 70:1。

表 3.11-2　Kevlar 49 纤维的抗拉、压缩和抗剪性能

项目	拉伸	压缩	剪切	拉伸/压缩比	拉伸/剪切
强度/GPa	3.4	0.7	0.18	5	17
断裂伸长率/%	2.5	0.5	10	5	0.25
模量/GPa	130	130	1.8	1	70

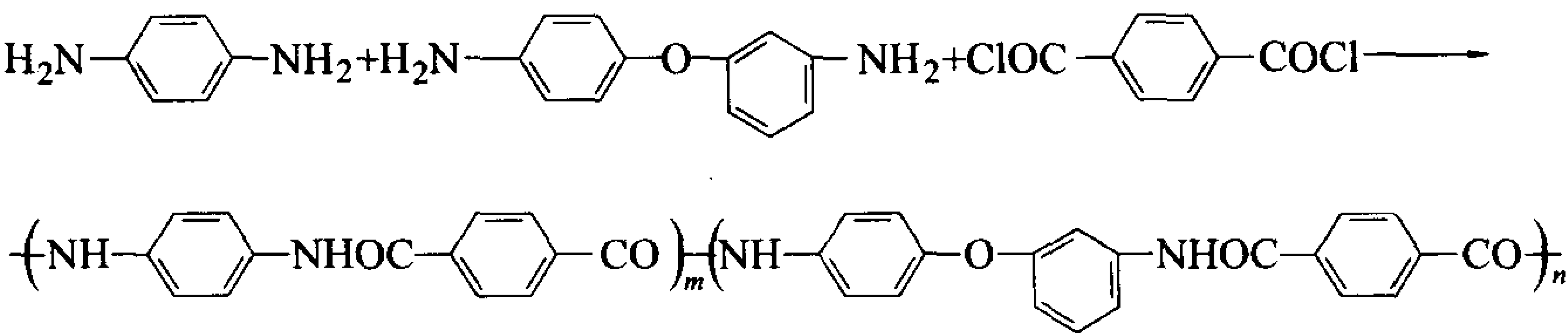
4) 耐疲劳性能　长时间的周期性载荷往往会引起纤维的疲劳和强度的下降，这对产业用纺织纤维十分重要。这也是芳纶纤维不耐压缩疲劳的原因之一。PPTA 纤维因为压缩性能较差，所以耐疲劳问题较为突出。选择纤维-橡胶复合材料为试样，进行弯曲、拉伸、压缩及剪切的疲劳试验，然后测定帘子线的强力保持率，结果锦纶帘子线的强力保持率为 100%，芳纶帘子线为 70%~78%，芳纶-锦纶复合帘子线为 85%，显然芳纶帘子线的耐疲劳性能较差。

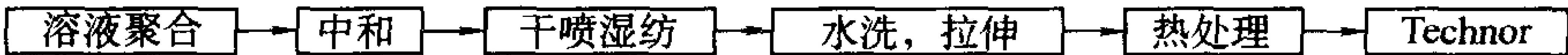
5) 耐紫外线性能　在吸收光谱中，芳纶在紫外线区间约 250 nm 处有一个强的吸收峰，低而宽的吸收峰集中在 330 nm 周围，这就造成了芳纶使用上的缺陷。芳纶纤维不仅需屏蔽紫外线，而且不可暴露于阳光中。芳纶在空气中吸收来自于太阳光的 300~400 nm 的辐射，导致强力性能严重下降。对于纤维而言，这种影响与纤维的直径有关，因为纤维的表层在经紫外线照射后能形成保护层，强度损失能降到最低。

1.1.2　改性

PPTA 纤维二步法工艺流程长，成本较高，且要使用浓硫酸，对设备的腐蚀严重。故近年来人们一直在探索由聚合反应溶液直接纺丝制备 PPTA 纤维，即改善聚合体在聚合反应溶剂中的溶解性能。方法是在聚合体系中引入第三单体，使改性 PPTA 的聚合体能够溶于聚合反应溶剂，而使反应溶液能够直接纺丝，但往往不能形成液晶溶液，可在纺丝过程中，对原纤经高温高倍拉伸，使其分子链伸直，分子结构比较致密，而使纤维具有较高的强度和优异的耐化学试剂性能，特别是耐酸、碱性。

日本帝人公司的 Technora 纤维，采用 3，4'-二氨基二苯醚作为第三单体进行溶液缩聚反应制备而成。聚合反应式如下。所用溶剂为 NMP 和 DMAc，以 $CaCl_2$ 或 LiCl 为盐助溶剂。聚合温度为 0~80℃，时间为 15 h，聚合物浓度为 6%~12%，中和剂为氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙、碳酸锂等。当 3，4'-二氨基二苯醚的浓度为 30%~50%时，聚合物的比浓对数黏度为 2~4 dL/g。





制备工艺过程如下。

溶液聚合 → 中和 → 干喷湿纺 → 水洗，拉伸 → 热处理 → Technor

制得 Technora 的分子结构中引入了第三单体成分含二苯醚键的二胺，虽然相对于 PPTA 分子结构的线型有所降低，但它的单元结构能以阶梯状排列，也能充分发挥其刚性分子链的特性，PPTA 及 Technora 分子链的结构如图 3.11-10 所示。

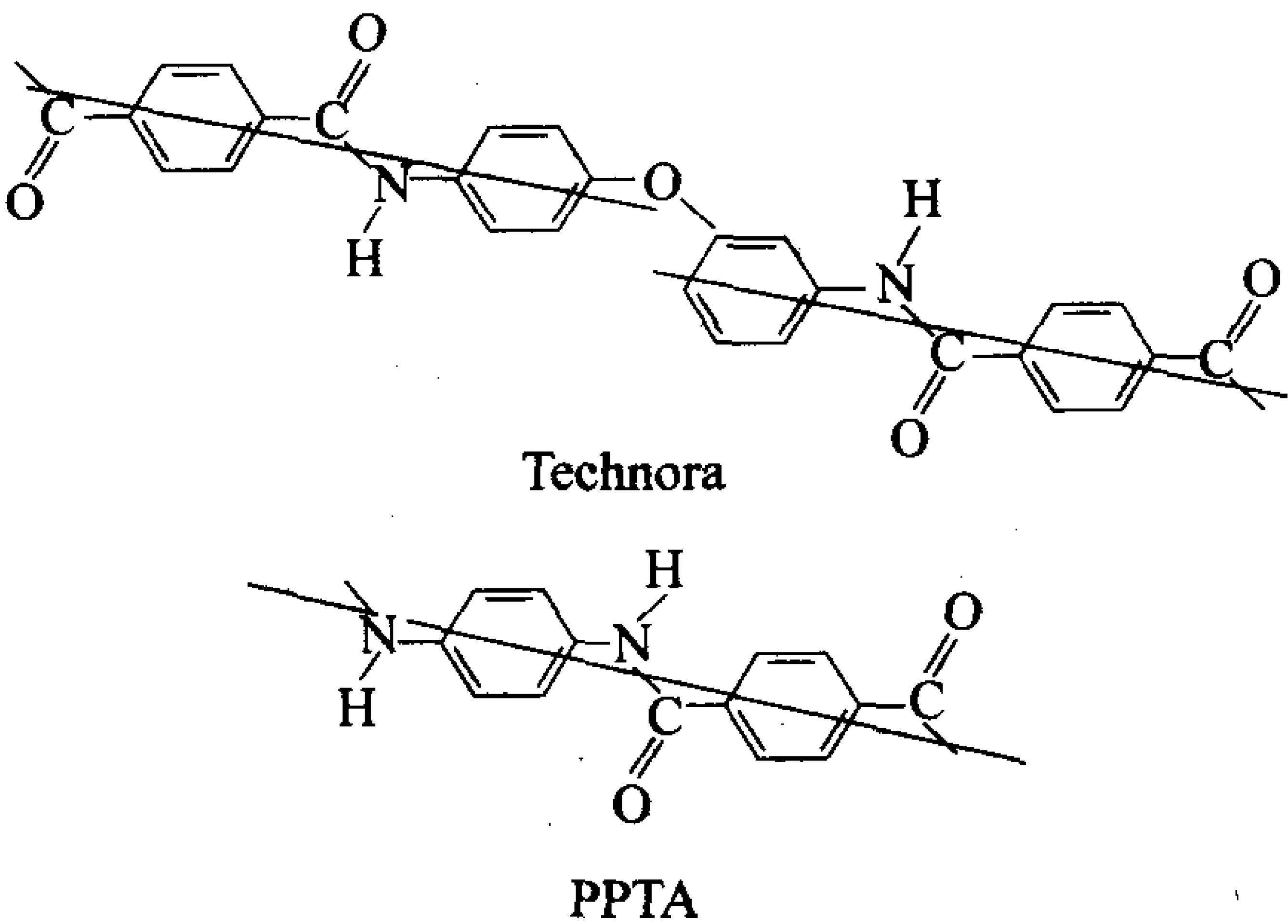


图 3.11-10　PPTA 和 Technora 的分子结构模型

Technora 纤维的产品包括长丝、短纤维、浆粕，具体型号见表 3.11-3。由于 Technora 经过高温、高倍率（约 10 倍）热拉伸，使其表现出高的强度和断裂伸长率，见表 3.11-4。Technora 的力学性能介于高模量 PPTA 纤维和普通 PPTA 纤维之间。温度对其强度和模量的影响与 PPTA 纤维类似。

表 3.11-3　Technora 纤维产品一览

产品形式	种类	纤度或切断长度	用途
长丝	T-200	1111dtex，1666dtex	橡胶增强
	T-202	444dtex，1 666dtex	橡胶增强（预反应型）
	T-220	1111dtex，1666dtex	绳索，帘子线
	T-221	1111dtex，1666dtex	绳索，帘子线
	T-230	1666dtex	FRP，绳索
	T-240	61dtex，111dtex，222dtex，444dtex，1111dtex，1666dtex	织物，FPR
	T-241	1500dtex，7500dtex	织物，FPR
切断纤维	T-320	1 mm，3 mm，6 mm，12 mm，25 mm，38 mm，51 mm	树脂和水泥增强

续表 3.11-3

产品形式	种类	纤度或切断长度	用途
	T-321	30 mm	混凝土增强
	T-322	1 mm，3 mm，6 mm	树脂增强
	T-323	1 mm，3 mm，6 mm	橡胶增强
短纤维	T-330	1.65dtex/51 mm	纺纱
浆粕	T-340	干，2 mm	树脂增强，石棉替代品

表 3.11-4　Technora 纤维的物理性能

项目	指标
颜色	金色
密度/g·cm^{-3}	1.39
纤维直径/μm	12
抗拉强度/cN·dtex^{-1}	24.5
/GPa	3.4
抗拉模量/cN·dtex^{-1}	520
/GPa	73
断裂伸长率/%	4.6
热分解温度/℃	500
燃烧热/kJ·g^{-1}	28.45
比热容/J·(g·K)$^{-1}$	1.086 8
极限氧指数/%	25
平衡吸湿率/%	2

1.1.3　芳纶浆粕

PPTA－浆粕是近年发展起来的 PPTA 差别化产品，它是 20 世纪 80 年代初美国杜邦公司首先开发出的一种高度分散性能的原纤化 PPTA 产品。PPTA-浆粕近年得到了迅速发展，如荷兰 AKZO 公司的 Twaron－浆粕 1099、日本帝人公司的 Technora－浆粕等。

PPTA－浆粕是 PPTA 的一个差别化品种，化学结构与 PPTA 相同，因此它保留了 PPTA 绝大部分的优异性能，如耐热性、耐磨性、尺寸稳定等性能，但由于其成形工艺的独特性又使其具有某些区别于 PPTA 长纤维的物理性能。表 3.11-5 为 Kevlar 和 Twarn 浆粕的主要物理性能。

表 3.11-5　Kevlar 和 Twaron 浆粕的主要物理性能

项目		Kevlar IF－302	Kevlar IF－306	Kevlar IF－361	Twaron 1091	Twaron 1093	Twaron 1095	Twaron 1099
公称长度/mm		短	长	超短				
筛网目数/%	14	7	35	<2				
	35	28	21					
	50	22	15					

续表 3.11-5

项目		Kevlar IF－302	Kevlar IF－306	Kevlar IF－361	Twaron 1091	Twaron 1093	Twaron 1095	Twaron 1099
筛网目数/%	100	19	12					
	＜100	24	17					
比表面积/$m^2 \cdot g$		8.5	7.5	9.5	13.5	11.5	6.5	10.5
平均长度	数均/mm				0.5	0.6	0.6	0.6
	重均/mm				1.4	2.1	1.45	2.4

芳纶浆粕的制备技术主要有 PPTA 的硫酸溶液液晶纺丝切割法和低温溶液直接缩聚法。两种方法各有优缺点。液晶溶液纺丝法是目前市场上出售的 PPTA－浆粕如 Kevlar 浆粕、Twaron 浆粕等制备的主要方式。Blades、Smith 等采用 PPTA－H_2SO_4 液晶溶液进行干湿法纺丝制备 PPTA 长丝，经特殊的切割设备，切割成 20 mm 长的短纤维再进行原纤化，使纤维的表面变得粗燥、毛羽化而形成 PPTA－浆粕。但是此工艺过程长且复杂，以浓硫酸作溶剂，对设备腐蚀严重，并需要增加切割设备，后来发展了新方法——低温溶液直接缩聚法制备 PPTA－浆粕。20 世纪 80 年代，Han Sik Yoon 首次发表了通过增长-填充方式在 DMAc（二甲基乙酰胺）无机盐溶剂体系中 PPTA 聚合的成纤机理，使人们对 PPTA-浆粕的聚合成纤原理有了更清楚的认识。将对苯二甲酰氯加入到一个快速搅拌的含有等物质的量的对苯二胺的反应容器中，聚合反应几乎同时发生。伴随着体系黏度迅速增大，反应混合物在很短的时间内变成一种类似琼脂的冻胶。冻胶静置数小时以后，由于二甲基乙酰胺的部分隔离，在冻胶相中就会形成原纤。同时低聚态分子链的平行取向在搅拌中得以实现。

芳纶浆粕纤维在工业上广泛用于造纸和制作高性能的增强复合材料及石棉替代纤维。

1）用于造纸　芳纶浆粕纤维因兼有优异的湿加工性能和增强性能而被广泛用于工业造纸。

浆粕在水中很容易分散抄纸，且浆粕原纤的高长径比提供了芳纶浆粕的强度，除能够改进弹性基体的抗拉强度、模量以及抗蠕变等性能以外，由于其线膨胀系数小、质轻、电性能优而适合作高级绝缘用纸及需尺寸稳定性极高的印刷集成电路板。芳纶浆粕的轻量化高密度元件，可用于卫星通信线路、高速传递回路等电子产品。

2）在橡胶制品中的应用　通过芳纶浆粕与橡胶复合，可以将橡胶的弹性与纤维的强度、刚性有机地结合起来，得到一种新的、非常有用的工程材料，与长纤维增强材料相比，既可用于制造形状和结构复杂的工程部件，又可采用现在橡胶工业中广泛应用的挤出和传递模压工艺，无需对现有的橡胶加工设备做重大改动，从而可以大大简化橡胶制品生产工艺，提高生产的自动化和连续化，降低产品成本。其在橡胶制品中的应用主要有以下几个方面。

① 制造橡胶软管　芳纶浆粕纤维-橡胶复合物可以直接挤出成形，制成各中、低压管，从而简化生产工艺，降低产品成本，即使用于高压胶管中，也可降低编织层数和编织密度，很有经济意义。

② 制造功力传送带、运输带和坦克履带　可用芳纶帘子线提供其主要的抗张强度、高模量、芳纶浆粕纤维则赋予垂直于帘子线方向的刚性，提高其纵向柔性，改善皮带与带轮之间的摩擦性能。

③ 制造各种密封件　芳纶浆粕的加入，能显著改善橡胶基质的尺寸稳定性、耐温、耐压和抗蠕变性能，从而提高密封件的密封性能，延长其使用寿命。

④ 制造轮胎、自行车胎　可大大改善越野轮胎的抗撕裂性，降低裂纹扩散速率和疲劳生热量，提高耐磨性，延长使用寿命。

⑤ 可用作导弹和火箭的烧蚀性绝缘材料　由于芳纶具有不熔、高温下炭化的性能，少量芳纶浆粕纤维的存在即可提高橡胶基质的烧蚀性能。

3）作为石棉纤维替代品　石棉是一种兼有多种优异性能的无机纤维，如具有高抗张强度、韧度、耐热、耐化学试剂、尺寸稳定及稳定的摩擦性能等而被广泛用于摩擦材料、密封材料、填料等工业领域，但它的使用会引起公害，而使人们不得不努力寻找替代品。美国杜邦公司的科学家推出芳纶浆粕纤维，且从其特征、成本、制品几方面深入研究，认为芳纶浆粕的高抗拉强度、轻量化、长期的耐磨耗性及稳定的摩擦性能、高耐热性，能够满足摩擦材料对增强纤维的要求，而且加工性能良好，1 kg 芳纶纤维相当于 20 kg 石棉，在价格上也有竞争潜力，是比较理想的替代品。目前已在制动器衬片、汽车离合器及刹车片等方面得到应用。

芳纶浆粕纤维还可在密封填料、建筑、绝缘材料等领域中替代石棉纤维。

4）用作触变剂　在密封材料和黏合剂工业中，要求假塑性基体在低剪切作用下具有较高的黏度和一定的流动阻力，而在较高的剪切作用下具有较低的黏度以便使其易泵抽甚至能够进行喷雾。Arnold Frances 等报道了芳纶浆粕可作为一种新型的高性能触变剂。与石棉相比，它的使用更具有安全性，与发烟二氧化硅相比，价格较低。它在低剪切作用下，具有优异的增稠效果；在高剪切作用，几乎与没有加入浆粕的树脂的黏度相近，并且在很宽的温度范围内都具有这种流变性质，不受加工条件的影响，同时还提供给基体良好的增强效果，因此，芳纶浆粕纤维可作为触变剂和增强剂应用于密封材料、黏合剂及涂料等。

1.1.4　对位芳香族聚酰胺纤维应用

具有高强度、高弹性模量同时还兼有耐热性、耐切割性等特性的对位型芳纶，应用范围相当广泛，其中以产业用纺织品为主。特别是在要求产品轻量化、高性能化的场合，芳纶制品是很好的选择。图 3.11-11 列出了按芳纶应用形态对其进行的分类。

对位型芳纶在各领域中的应用分述如下，其中对位型芳纶浆粕的应用见 1.2.3 节。

1）航空航天领域　芳纶纤维用于本领域自 20 世纪 70 年代初，如 Kevlar 49 浸渍环氧树脂缠绕美国核潜艇“三叉戟”CA 潜地导弹的团体火箭发动机壳体、战略 MX 洲际导弹。芳纶环氧复合性材料，还大量应用于制造先进飞机上的许多部件。以芳纶/环氧树脂和薄铝板交叠铺层，经热压形成的超混复合层板，是一种将芳纶复合材料和铝合金的优良性能融为一体，具有许多超混杂优异性能的新型航空结构材料。比强度和比模量都较优等铝合金板高，疲劳寿命是铝的 100～1 000 倍。阻压和耐噪声性能较铝好，是一种极有用途

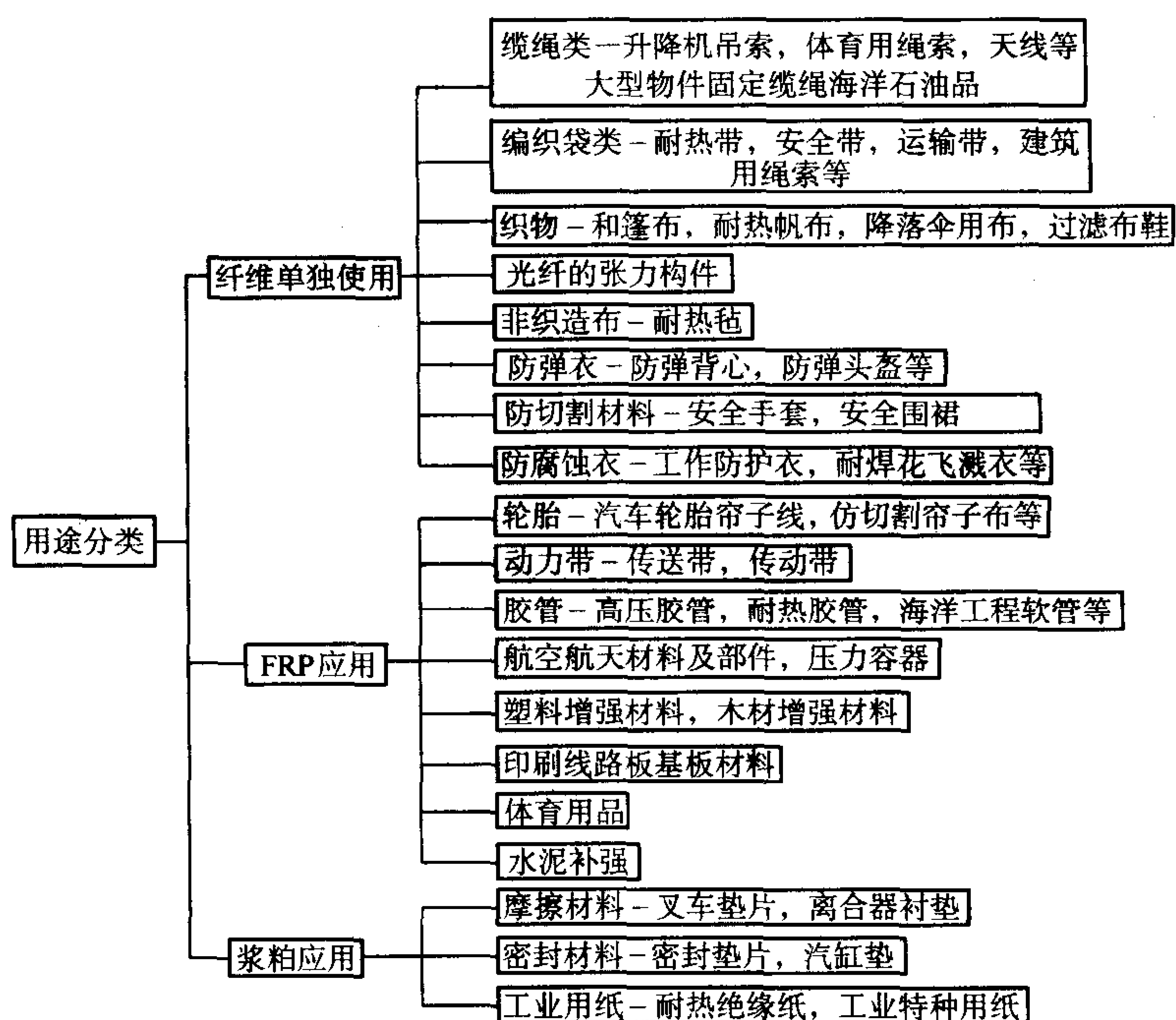


图 3.11-11 对位型芳纶的应用

的航空材料。

2）舰船 主要用于游艇、赛艇、帆船、小型渔船、救生艇、充气船、巡逻艇。

3）汽车工业 从技术角度考虑，芳纶可用作轮胎任何部件的骨架材料。如子午线轮胎的胎体、带束层、冠带层等部位的增强材料，甚至可替代钢丝与树脂配合制成轮胎胎圈。芳纶还可作为斜交工程机械轮胎缓冲层和载重轮胎胎圈加强层的增强材料。此外，经黏合处理的芳纶短纤维还可应用于轮胎胎面等部件的胶料中起到补强作用。据荷兰 Akzo 公司和美国杜邦公司资料介绍，2000 年全世界轮胎行业消耗了 160 余吨芳纶纤维骨架材料（不包括芳纶短纤维），其中欧洲占 40%；若含芳纶短纤维，则轮胎行业消耗量在 1 000 t 以上。在斜交结构的工程机械轮胎中，国外早已将芳纶帘布用作缓冲层的骨架材料，以提高轮胎的耐刺扎性。它还可用于制作汽车上的挡泥板、保险杠、刹车片、离合器、减振缓冲器和各类软管，可大大降低车身自重，减少油料消耗。

4）防弹制品 芳纶可用于制作防弹制品，如芳纶与金属复合装甲板、芳纶与陶瓷复合装甲板已广泛用于防弹装甲车、防弹运钞车、防弹头盔等。高档防弹芳纶无纬布与高性能聚乙烯薄膜制成的软质防弹背心，比超高分子量聚乙烯纤维的防弹性能和耐热性能更好。此外还大量应用于防刃材料和耐切割手套等防护材料。

5）缆绳 芳纶可用作降落伞绳、舰船及码头用缆绳，也可用作油田用支撑绳、深海缆绳，也可用作光纤通讯电缆的加强件和复合材料芯杆。用芳纶制作的绳在海洋上使用时，不仅经得起海洋的冲刷；藻类、贝类等海洋生物也难以在缆绳上寄生。

6）基础设施和建筑工程 混凝土经芳纶增强后，除强度高、质量轻以外，还能耐盐类腐蚀，延长建筑物寿命。用芳纶制成的增强材料，适用于桥梁、道路桥的主缆以及横向连接的预应力张紧材料，在腐蚀环境中用作栈桥、浮桥、隧道、加固地基等。利用它的非导电性、非磁性建造消磁设施，用作高层建筑的外墙、轨道梁，有利于透过电磁波。日本帝人公司采用高强度芳纶纤维制成的棒状增强材料，在土木建筑领域内代替钢筋制备各种预应力混凝土构件。此种棒材的特点是不腐蚀、质轻，且具有非导电性、非磁性，可制成各种截面。采用芳纶纤维对旧建筑物进行增强修复，以往修理旧建筑物时，是用铁板包覆建筑物的方式增加强度，但是铁板质量大，安装不方便，还给基础增加质量，在沿海地区又有锈蚀等问题，外观上也不美观，近年来，在日本和美国开发出使用芳纶纤维片的修理施工法，此方法所使用的纤维片是使碳纤维或芳纶纤维呈单向排列的预浸料。

7）运动器材 充分利用芳纶高强、耐热、耐疲劳等特性，以制作运动条件苛刻的拳击手套、登山鞋靴、赛车车体、赛马头盔等。还可用于制作网球拍、滑雪板、滑雪杆、雪橇、弓箭、弓统、钓鱼杆、风筝骨架和高尔夫球相等。

8）高压气瓶 用芳纶/环氧树脂全缠热塑性塑料的全复合材料高压气瓶，可用于盛装天然气，它比钢质气瓶减重一半以上，安全可靠，不会产生杀伤性金属碎片。

9）IT 业 由于 IT 技术的发展，光纤铺设量猛增，全球光纤总长度由 2001 年的 1.6 亿千米，增至 2003 年的约 2.0 亿千米。对位芳纶可用作光纤中的张力构件，有了这种具有高模量性能的张力构件，可保护细小而脆弱的光纤在受到拉力时不致伸长，从而不使光传输性能受到损害。目前用于此张力构件的对位芳纶约 3 000 ~ 4 000 t，据业者预测，其实际短缺量约 4 000 ~ 5 000 t。

对位型芳纶的无纺布浸渍环氧树脂使之固化，在表层贴上铜嵌的印刷线路板基板用材料。最近，松下电器产业和松下电子部件公司共同开发的小型高强度可实际装配的多层树脂基板“ALIVHIM”，也是用对位型芳纶的无纺布即高耐热性环氧树脂构成的。

1.2 间位芳香族聚酰胺（PMIA）纤维

1.2.1 结构与性能

（1）纤维的结构

PMIA 纤维大分子中的酰胺基团以间位苯基相互连接，其共价键没有共轭效应，内旋转位能相对于对位芳香族聚酰胺纤维低一些，大分子链呈现柔性结构，其强度及模量与通常的聚酯、尼龙相当。

PMIA 纤维结晶区域中的分子构象如图 3.11-12 所示。

PMIA 纤维的结晶结构如图 3.11-12 所示，为三斜晶系，

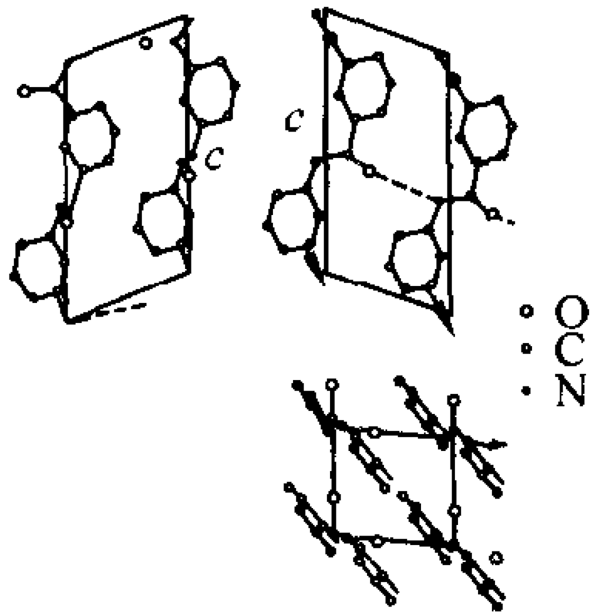


图 3.11-12 PMIA 纤维的结晶结构

亚苯基环的两面角从酰胺平面测量为30°。这是分子内相互作用力下最稳定的结构。PMIA 单元的结晶尺寸为：$a = 0.527$ nm，$b = 0.525$ nm，$c = 1.13$ nm，$\alpha = 111.5°$，$\beta = 111.4°$，$\gamma = 88.0°$，$Z = 1$。c 轴的长度表明它比完全伸直链短9%。亚苯基－酰胺之间和 C—N 键旋转的高能垒阻碍了 PMIA 分子链成为完全伸直链的构象。其晶体内的氢键作用强烈，使其化学结构稳定，赋予 PMIA 纤维优越的耐热性、阻燃性和耐化学腐蚀性。

(2) 纤维的性能

1) 力学性能　PMIA 纤维常温下的力学性能与通常的服用纤维相近，因此其纺织加工性能也与它们相近。Nomex 纤维的力学性能见表 3.11-6。Conex 纱线的性能见表 3.11-7。

表 3.11-6　Nomex 纤维的力学性能

项目	产口型号				
	430		450	455/462	N301
纤度/dtex	1 200/600	1 600/600	1.5dpf	1.5dpf	1.5dpf
密度/g·cm^{-3}	1.38	1.38	1.37		
回潮率/%	4.0	4.0	8.2	8.3	8.3
强力/cN·dtex^{-1}	5.4	5.3	3.15	2.83	3.05
断裂伸长率/%	30.5	31.0	22	21	19
初始模量/cN·dtex^{-1}	102	92.5	—	—	—
钩接强度/cN·dtex^{-1}	4.46	4.25	—	—	—
纤维截面形状	椭圆至犬骨形	椭圆至犬骨形	椭圆至犬骨形	椭圆至犬骨形	椭圆至犬骨形
长径/mm	20 (17～22)		17 (15～18)	18 (15～20)	18 (15～20)
短径（均值，范围）/mm	11 (9～13)		10 (8～12)	10 (8～12)	10 (8～12)

表 3.11-7　Conex 纱线的力学性能

纱线支数	20.2	30.2	40.5
回潮率/%	5.2	5.0	5.0
捻数	15	18	21
单纱强力/g	776	492	315
伸长/%	22	21	17

2) 热性能及抗焰性　PMIA 纤维的玻璃化温度为270℃，热分解温度为400～430℃。Nomex 455 型纤维的 TGA 曲线如图 3.11-13 所示。无论是在氮气还是空气氛围中，在400℃时纤维的失重小于10%，在427℃以上开始快速分解。它不熔融，Nomex 纤维的 DSC 曲线如图 3.11-14 所示，图上没有明显的熔点。Nomex 纤维的热性能见表 3.11-8。

PMIA 纤维有很好的耐焰性能，极限氧指数为29。在火

表 3.11-8　Nomex 纤维的热性能

项目	产品型号				
	430		450	455/462	N301
纤度/dex	1 200/600	1 600/600	1.5dpf	1.5dpf	1.5dpf
燃烧热/J·g^{-1}	28.1×10^6		28.1×10^6	28.1×10^6	28.1×10^6
比热容/J·(g·K)$^{-1}$	1.255		1.255	1.088	1.213
沸水收缩率/%	1.3	1.1	4.0	0.5	
干热收缩率（285℃，30 min）/%	4.0	4.0			
热导率/W·(cm·K)$^{-1}$	0.25				
线胀系数/10^{-5}K^{-1}	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8

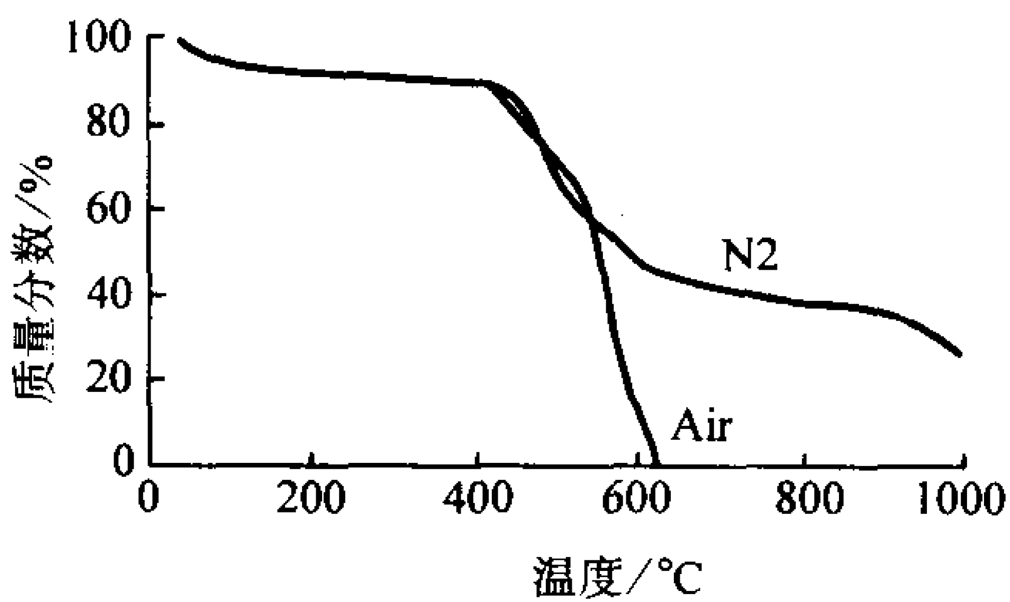


图 3.11-13　Nomex 455 型纤维的 TGA 曲线

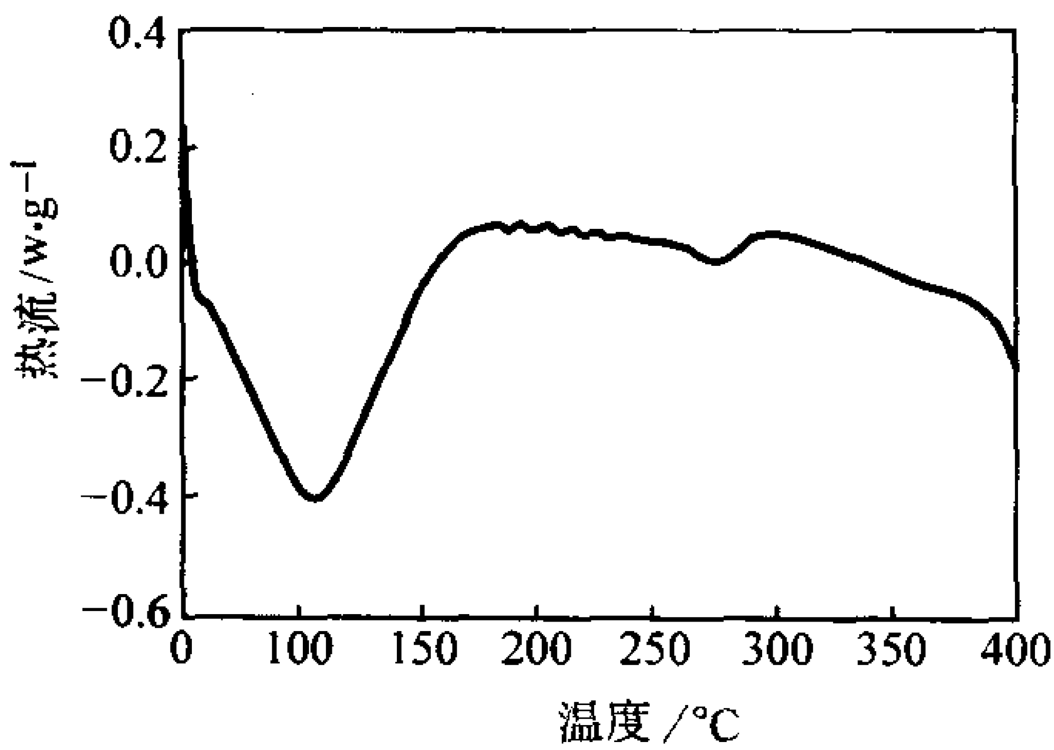


图 3.11-14　Nomex 455 型纤维的 DSC 曲线

焰中不会发生熔滴现象，而且如果在会熔滴的化学纤维中混纺少许的 PMIA 纤维也能防止熔滴现象。PMIA 纤维离开火焰自熄，在 400℃的高温下，纤维发生炭化，成为一种隔热层，能阻挡外部的热量传入内部，起到有效保护作用。同时 PMIA 纤维在高温下分解产生的烟气较少，对人体的伤害较小。

PMIA 纤维在高温下暴露以后，仍能保持一定的强度。在 200℃以下，工作时间长达 20 000 h，仍可以保持强度的 90%。在 260℃的干热空气中连续工作 1 000 h，强度保持原来的 65%～70%，明显好于常规的化学纤维。Nomex 430 型纤维连续暴露在不同温度下的干热空气中的强度保持率如图 3.11-15 所示。

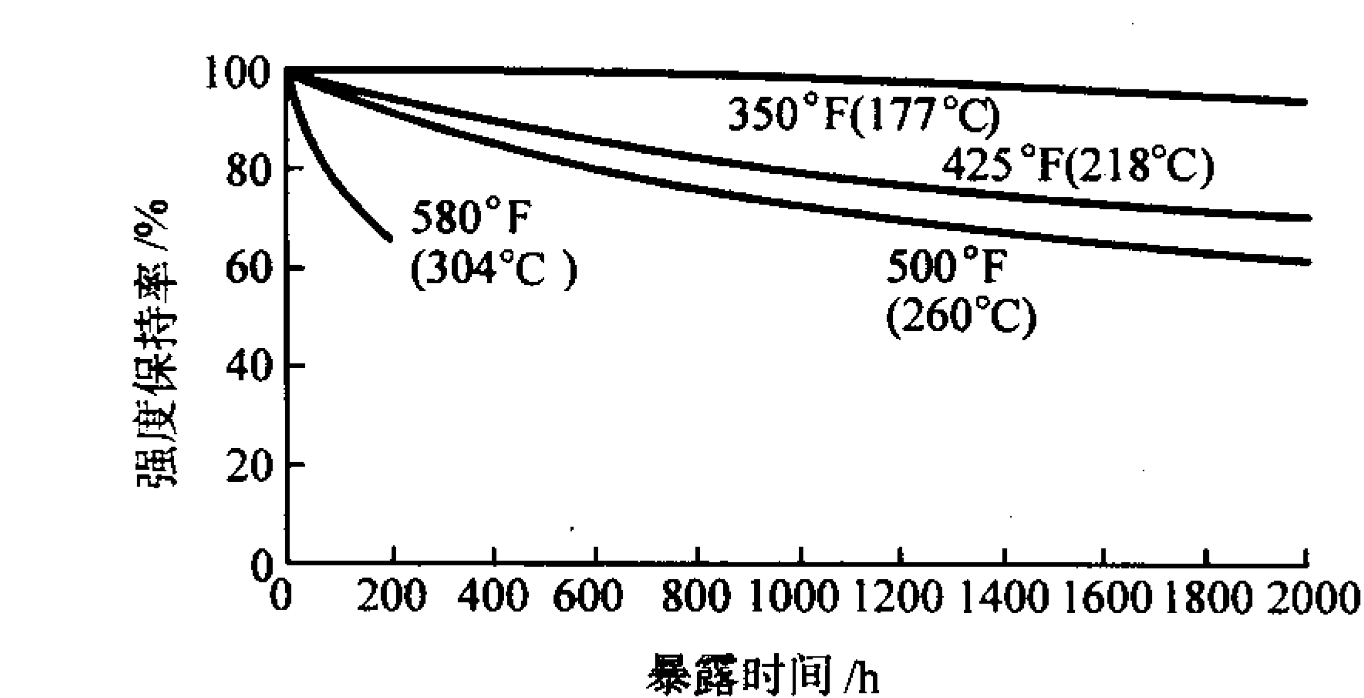


图 3.11-15 Nomex430 型纤维在干热空气中的强度变化

3）耐化学腐蚀性能 PMIA 纤维的化学结构相当稳定，赋予其优异的耐化学腐蚀性能，特别是有机溶剂，耐酸性好于尼龙，但比聚酯纤维略差；常温下的耐碱性很好，但在高温下强碱中容易分解。具体指标见表 3.11-9。

表 3.11-9 Nomex 长丝和纱线的耐化学腐蚀性能比较

化学试剂	浓度/%	温度/℃	处理时间/h	pH 值	强度保持率/%		
					430 * NOMEX	450 * NOMEX	455 * NOMEX
有机化合物							
二甲亚砜	100	93	10	—	82.5	69.9	8.9
甲酸	91 水溶液	93	10	—	95.8	92.8	78.6
丁乙酮	100	93	10	—	100	98.8	91.4
	100	93	10	—	99.2	94.0	92.9
盐溶液							
次氯酸铁	饱和	93	10	—	62.5	55.4	37.1
硫氰酸钠	饱和	93	10	—	100	100	85.7
硝酸银	饱和	93	10	—	100	97.6	95.7
氧化还原剂							
亚氯酸钠	0.60	99	10	4.5	95.0	85.5	72.9
过乙酸	2.0	99	10	6.0	67.5	49.4	22.9
次氯酸钠	0.30	99	10	10.6	100	97.6	65.7
亚硫酸氢钠	3.0	99	10	4.7	99.2	100	92.9
硫代硫酸钠	3.0	99	10	8.3	100	100	88.6
酸碱							
盐酸	10.0	71	10	—	62.5	53.0	27.1
硝酸	1.0	99	10	—	75.0	69.9	50.0
硫酸	10.0	99	10	—	90.8	74.7	50.0
氢氧化钠	10.0	99	10	—	53.3	9.0	弱
蒸馏水	—	99	10	3.7	100	100	98.6

4）耐紫外线性能 在紫外线下长时间的暴露会使纤维从白色或近似白色的原色变成深青铜色，对于有色纤维也会褪色或变色。这是因为纤维分子链中的酰胺键在紫外线作用下会发生断链。

5）耐辐射性能 核电厂及其他一些高能辐射作业时常要求所用的纤维产品能够抵抗 γ 射线，PMIA 纤维具有很好的耐辐射性能。Nomex 纤维在各种射线下的强度保持率见表 3.11-10。

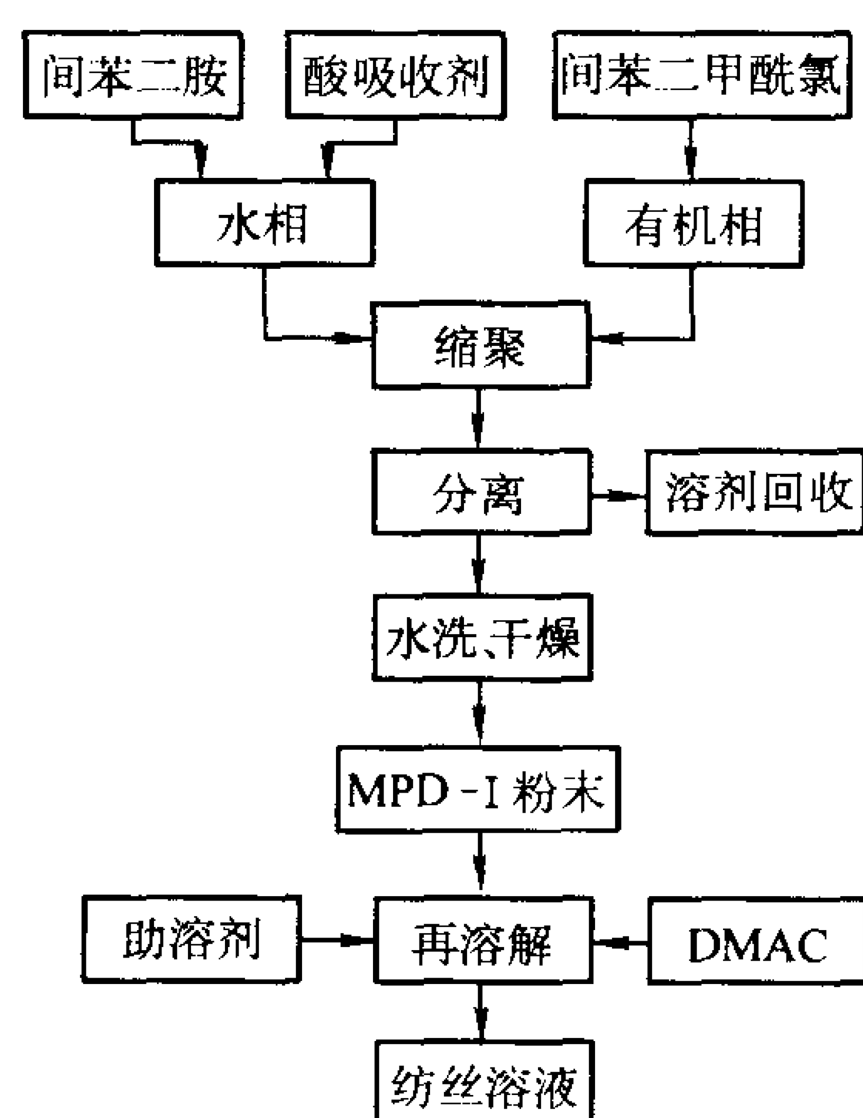
6）耐昆虫和细菌的腐蚀 昆虫无法消化 Nomex 纤维，也不会侵袭它。根据 ASTM G21-80“合成聚合物材料抗菌检测标准”测试，Nomex 射流喷网无纺布具有抗菌能力。因此，昆虫和细菌对 Nomex 纤维及其织物的影响很小。

表 3.11-10 Nomex 纤维的耐辐射性能

辐射类型	辐射强度	强度保持率/%	
		NOMEX	尼龙
空白样品	—	100	100
γ 射线	1.72 × 108rd	100	30
	6.04×10^{-2} W/in^2	80	80
紫外线	4.07×10^{-3} W/in^2 6.88×10^6 rd	105	70
紫外线 + γ 射线	1.2×10^{-2} W/in^2 1.72×10^8 rd	5	

(3) 聚合物及纤维的制备

1) 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维的制备　近半个世纪，世界各地的科学家对聚间苯二甲酰间苯二胺的聚合方法进行了深入的研究，与脂肪族聚酰胺一样，PMIA 由缩聚反应生成，但因为其熔融温度高于分解温度，不能采用熔融缩聚的方法，主要的缩聚方法是溶液聚合、界面聚合、乳液聚合和气相聚合。其中时下工业化生产的是溶液聚合和界面聚合。与界面聚合相比，溶液聚合的产物可直接用于纺丝，省去了聚合物洗涤、再溶解和维持溶液稳定性的问题。两种聚合方法的工艺流程如图 3.11-16 所示。



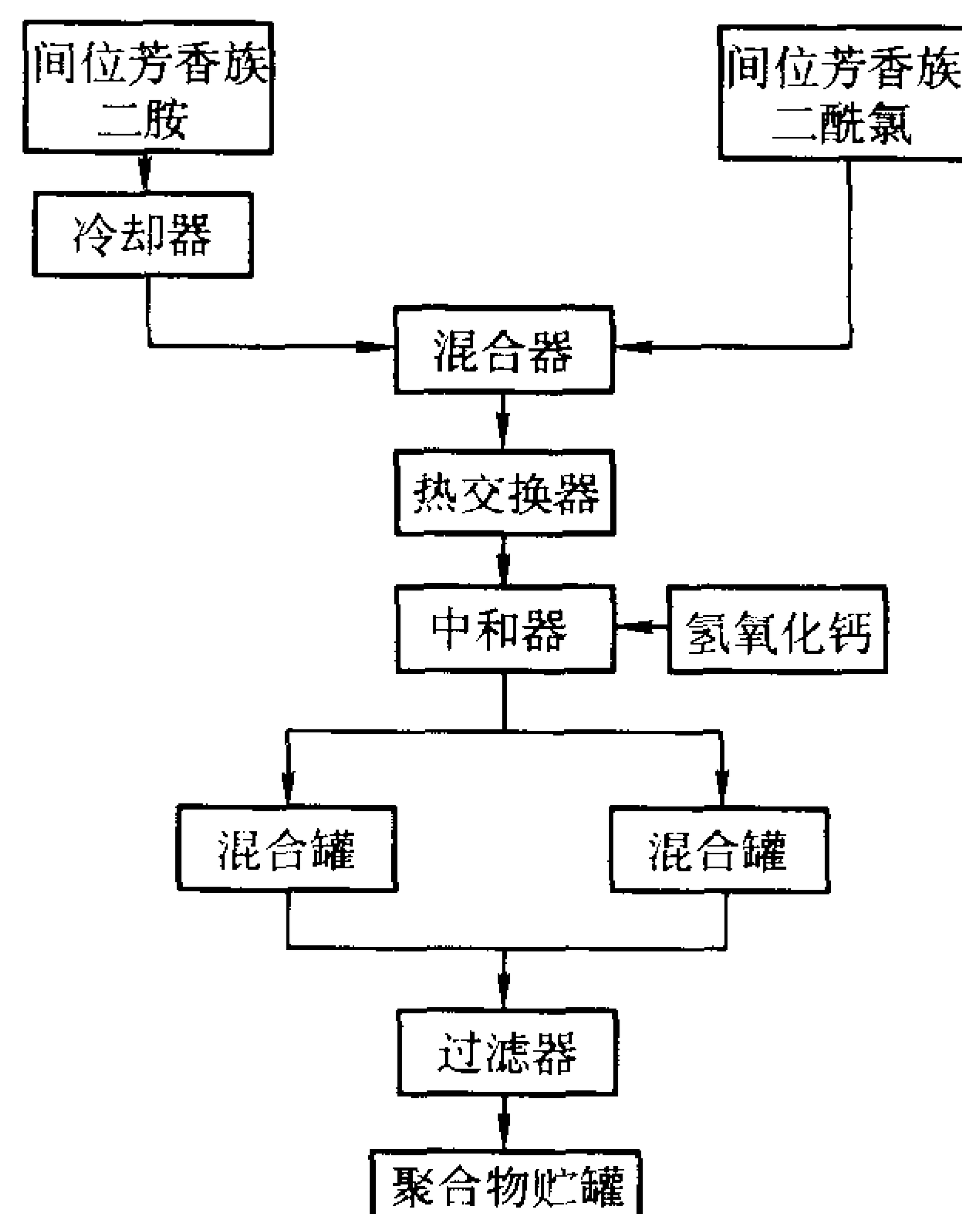


图 3.11-16　界面缩聚和低温溶液缩聚的工艺流程图

界面缩聚法是将 IPC 溶解于有机溶剂中，在强烈搅拌下将此溶液注入 MPD 的碳酸钠水溶液中，在两相的界面上立即发生缩聚反应，生成 PMIA 的聚合物沉淀，然后经分离、洗涤、干燥后得到固体聚合物。有机相溶剂是不与 IPC 发生反应的四氢呋喃、二氯甲烷、四氯化碳等。在水相中可加入少量的酸吸收剂，以中和反应生成的氯化氢，加快反应进程，提高反应程度，得到高分子量的聚合物。

PMIA 的溶液聚合是先将 MPD 溶解在酰胺类溶剂中，冷却至 0℃以下，在搅拌下加入间苯二甲酰氯，反应体系自升温至 50～70℃，反应 1 h 至平衡，然后加入中和剂以中和反应生成的氯化氢，中和产物作为助溶剂增加体系的稳定性，以所得溶液直接进行纺丝。影响聚合反应的的主要因素如下。

① 反应温度的影响　间苯二甲酰氯和间苯二胺的缩聚反应较快，反应放出大量的热，所以反应温度的控制相当重要。首先，起始反应温度要低，对反应体系进行强制冷却，尽量减少副反应，一般为 -10℃。起始反应温度对聚合物相对黏度 η_r 的影响如图 3.11-17 所示。但在反应后期由于溶液黏度增大，大分子活动受阻，应适当地在较高的温度反应。

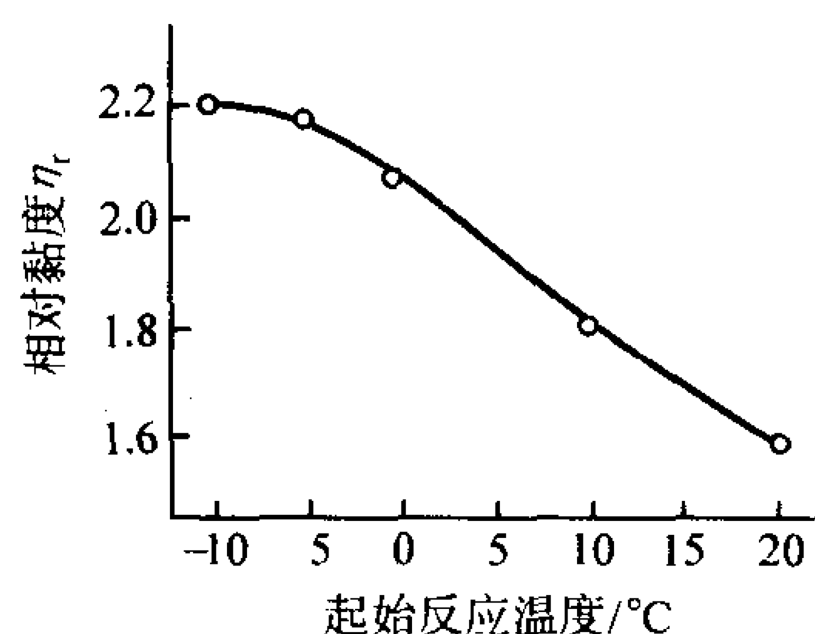


图 3.11-17　反应起始温度与聚合物相对黏度的关系

② 单体纯度及摩尔配比　根据 Flory 的缩聚原理：$P=(1+r)/(1-r)$，其中，P 为聚合度；r 为单体摩尔配比。所以，只有在等摩尔配比时，才会得到高分子量的聚合物。影响摩尔配比的因素有计量精度、单体纯度等，而前者是以后者为基础的。一般的惰性杂质仅仅影响单体的摩尔配比。另外，间苯二甲酰氯的化学性质较活泼，遇水和醇易分解，产物不仅影响摩尔配比，而且水解产物使聚合反应的活性降低。在实际情况下，由于间苯二甲酰氯的性质更为活泼，因此间苯二甲酰氯要稍许过量，以获得高分子量的聚合物。间苯二甲酰氯和间苯二胺的摩尔配比对树脂相对黏度 η_r 的影响如图 3.11-18 所示。

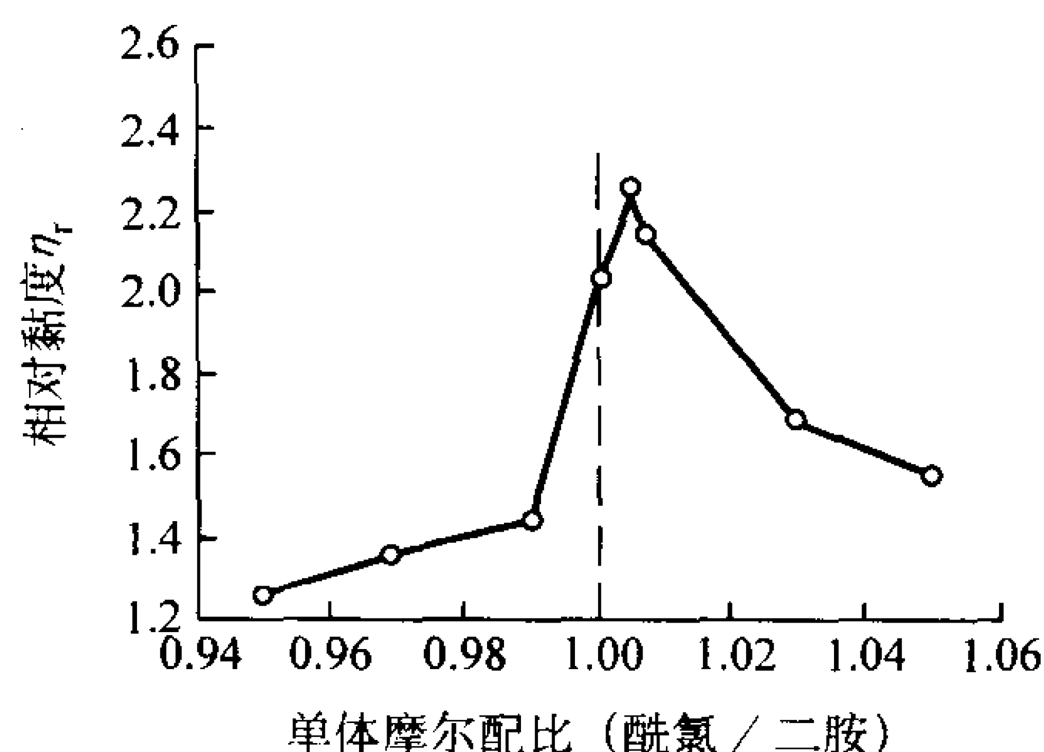


图 3.11-18　单体摩尔配比与聚合物相对黏度的关系

③ 反应单体浓度　当单体浓度大于 0.5 mol/L 时，可得到高分子量的聚合物，这表明在该浓度以上酰氯发生副反应的概率很小。

④ 反应溶剂　应满足以下条件：聚合物具有较强的溶解能力，PMIA 的溶解度参数为 26.99 $(J/cm^3)^{1/2}$，N，N'-二甲基甲酰胺（DMF）为 25.35 $(J/cm^3)^{1/2}$，N，N'-二甲基乙酰胺（DMAC）为 23.31 $(J/cm^3)^{1/2}$，N-甲基吡咯烷酮（NMP）为 23.72 $(J/cm^3)^{1/2}$，所以 MPIA 都可以溶解于这些溶剂；起到低分子副产物接受体的作用；与反应单体之间的副反应极少；对于工业化生产，还应易于回收。基于这四点，工业上生成以 DMAC 为主。

⑤ 中和剂的种类及使用　酰氯和二胺的反应中会生成大量的小分子副产物氯化氢，需中和以后才能作为纺丝原液使用。一方面，氯化氢不予以中和，则腐蚀纺丝设备；另一方面，中和生成的盐若溶于反应体系，则起到助溶剂的作

用，有利于纺丝原液的稳定。所以简单的做法是在反应结束以后，用碱中和，生成物溶于 DMAc。但该纺丝液中的盐含量达到聚合物基准的近 50%，只适于干法纺丝，对于湿法纺丝，如此高的盐含量势必给纤维的成形、拉伸和水洗带来困难。

为了解决这个问题，曾进行了多种努力。一种方法是用液氨作为中和剂，但在聚合物浓度较高时过滤变得非常困难，由此产生的一种变通的方法是先进行预聚、中和、缩聚和再中和，即先将间苯二胺和摩尔分数为 90% 的间苯二甲酰氯低温预聚，然后用液氨沉淀大部分的氯化氢，离心以除去氯化铵结晶，上层清液再回到反应器中，并于 30～45℃下加入剩余的间苯二甲酰氯至适合黏度，最后用氢氧化钙 + DMAc 的淤浆中和至 pH = 6.5。这样可使该溶液含有聚合物基准 4.3% 的盐。这种方法的缺点在于，氯化铵结晶不易清除，喷丝孔易被堵。而且在进一步的聚合过程中，反应单体的摩尔配比也不易控制。

日本帝人公司的专利提供了一种方法，在聚合反应完成以后，一部分聚合生成的氯化氢用氢氧化钙的溶剂分散体中和，生成的氯化氢的中和率为 10%，然后，在溶液中加入氢氧化钠的水溶液，生成的氯化钠沉淀压滤除去，所得固含量为 14% 的溶液中含有聚合物基准 15% 的氯化钙。该方法过滤压力偏大，在 3.92×10^5 Pa 左右。

2）聚间苯二甲酰间苯二胺纤维的制备　聚间苯二甲酰间苯二胺的纺丝成形可以采用干法纺丝、湿法纺丝、干喷湿纺法和热塑挤压法。前两种方法已实现工业化，Nomex 是按干纺法制得的，Conex 是由湿纺法生产的，前苏联的 Fenilin 是采用热塑挤压法生产的。干喷湿纺由美国孟山都公司申请了专利。

① 干法纺丝　其流程为将低温溶液缩聚，用氢氧化钙中和后的纺丝液，得到约含 20% 聚合物及 9% $CaCl_2$ 的黏稠液，经过滤后加热至 150～160℃进行干法纺丝，得到初生纤维因含有大量无机盐，需经多次水洗后在 300℃左右进行 4～5 倍的拉伸，或经卷绕后的纤维先进入沸水浴进行拉伸、干燥，再于 300℃下紧张处理 1.1 倍。干法纺丝产品有长丝和短纤维两种。

② 湿法纺丝　纺丝原液是将界面聚合得到的聚合物粉末重新溶解于溶剂中得到的，该纺丝原液通常的助溶剂的盐含量在 3% 以下。低温溶液聚合所得的纺丝溶液因为盐含量过高，一般不适于湿法纺丝。纺丝原液温度控制在 22℃左右，原液进入相对密度为 1.366 的含二甲基乙酰胺和 $CaCl_2$ 凝固浴中，浴温保持 60℃，得到的初生纤维经水洗后，在热水浴中拉伸 2.73 倍，接着再进行干燥，温度为 130℃，然后在 320℃的热板上再拉伸 1.45 倍从而制得成品。Conex 的产品主要为短纤维，有以下几个品种：普通短纤维、原液染色短纤维、毛条短切纤维和高强度长丝。据专利介绍，高强 MPD－I 纤维的湿法纺丝流程为：

浆液→凝固浴→洗涤→第一次湿拉伸→第二次湿拉伸→干燥→干拉伸→后处理

这样制得的纤维的抗张强度可达 8.48～9.27 cN/dtex，伸长 25%～28%，在 300℃时的热收缩率为 5.6%～6.0%。高强 Nomex 的纤维性质与其结构的高结晶以及高取向是分不开的。高强 Nomex 的结晶度高达 50%～53%，结晶尺寸较小为 3.7～4.1 nm，结晶取向度为 92%～94%，而普通纺纤维的结晶度为 41%，结晶尺寸为 4.8 nm，结晶取向度为 88%。

③ 干湿法纺丝　美国孟山都公司综合干纺和湿纺的优点，提出了干喷湿纺的工艺，其流程如图 3.11-19 所示。

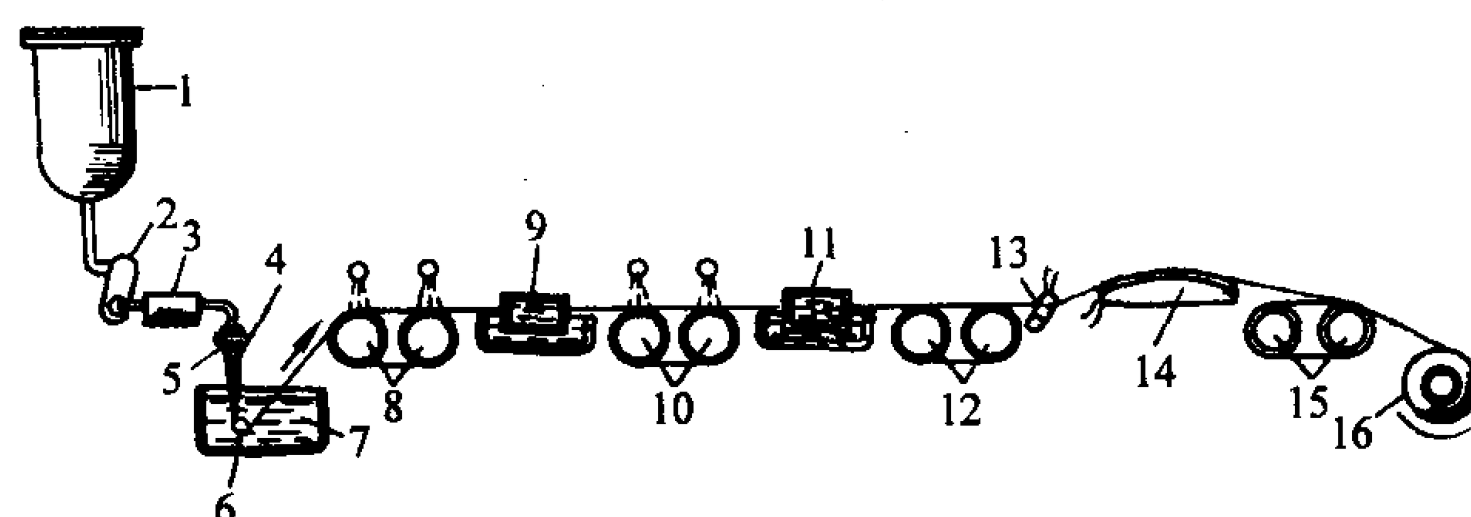


图 3.11-19　干喷湿纺流程图

1—浆液贮桶；2—计量泵；3—过滤器；4—喷丝组件；5—喷丝帽；6—导丝辊；7—凝固浴；8—第一导辊；9—热水拉伸浴；10—喷淋拉伸辊；11—整理浴；12—干燥辊；13—加热销；14—热管；15—拉伸辊；16—绕丝筒

采用该工艺，纺丝拉伸倍数大，定向效果好，耐热性高。如湿纺纤维在 400℃下的热收缩率为 80%，而干喷湿纺纤维则小于 10%；湿纺的零强温度为 440℃，干纺为 470℃，而干喷湿纺可提高至 515℃。

1.2.2　品种

（1）纤维

美国杜邦公司的 Nomex 纤维产品见表 3.11-11。

表 3.11-11　美国杜邦公司的 Nomex 纤维产品一览表

型号	规格	说明	主要用途
长丝			
原色长丝			
430	200 den/100f 1 200 den/600f 1 600 den/800f 2 400 den/1200f	自然光泽、高结晶度、低上染率，可染连续长丝	橡胶增强，缝纫线，滤布，防护服
N104	150 den/100f 200 den/100f	自然光泽、低结晶度，可染连续长丝	需要染色的防护服
有色长丝			
N101	200 den/100f	各色连续长丝	防护服
N102	900 den/400f	各色变形长丝	防护服
短纤维			
450	1.0dpf、1.5dpf 或 2.0dpf	原色短纤维	滤布，缝纫线，防护服，造纸

续表 3.11-11

型号	规格	说明	主要用途
E510	10.0dpf，76.2 mm	原色短纤维	滤布
455（NOMEX® Ⅲ）	1.5dpf，36.75 mm或49 mm	含有染料和5%KEVLAR®的原色短纤维	防护服
462（NOMEX® ⅢA）	1.5dpf，36.75 mm或49 mm	含有染料和5%KEVLAR®及3%抗静电纤维的原色短纤维	要求抗静电的防护服
E50ZT（NOMEXTHERMACOLOR®）	3dpf，36.75 mm或7.0dpf，152 mm	可染短纤维	航空装饰材料
Z200	1.5dpf，49 mm	独有的芳香族聚酰胺纤维	消防防护服
有色短纤维			
N301	1.5dpf，36 mm或49 mm	含有5%KEVLAR®的系列有色短纤维	防护服
N302	1.5dpf，49 mm	含有5%KEVLAR®和2%抗静电纤维的系列有色短纤维	防护服
N303	1.5dpf，49 mm	含有5%KEVLAR®和3%抗静电纤维的系列有色短纤维	军事防护服
N305	1.5dpf	含有23%KEVLAR®和3%抗静电纤维的系列有色短纤维	防护服
N307	1.3dpf，49 mm	含有5%KEVLAR®和2%抗静电纤维的系列有色短纤维	防护服
N308	1.5dpf，49 mm	含有60%KEVLAR®和40%NOMEX®的系列有色短纤维	防护服
N310	1.5dpf，49 mm	含有50%KEVLAR®和50%NOMEX®的系列有色短纤维	防护服
E50（NOMEX® CGF）	7.0dpf，147 mm	系列有色纤维	航空及其他系列交通工具内装饰材料

1）Nomex T－430纤维　Nomex T－430型纤维是一种长丝，其长丝纱强度和耐化学腐蚀性较短纤纱高。一般，T－430用于消防服及其配套设施、涂层布、电绝缘材料、暖气管、工业洗涤熨烫材料等。因其较难染色，且染色不匀，所以T－430纤维及其织物常用其本色。

2）Nomex T－450纤维　Nomex T－450是一种短纤维，主要用于要求高强度、具有化学稳定性、热稳定性的场合，如缝纫线、拉链布、消防服面料。一般用其本色针织产品，如帽兜、内衣。T－450纤维及其织物虽然能染色，但染色性比T－455和T－462差。

3）Nomex T－455纤维　Nomex T455纤维是一种短纤维，是由Nomex和Kevlar混合的一种专利产品，用于高性能热防护服。T－455短纤维织成的织物商品名为Nomex Ⅲ，无论是纱线还是织物都较T－450有提高。但由于T－455纤维的结晶度较T－450低，其纱线或织物的强度较T－450稍低些。

4）Nomex T－462纤维　Nomex T－462是Nomex、Kevlar以及P－140的混合短纤维（其中P－140是一种抗静电的专利纤维），其织物商品名为Nomex ⅢA，用于热防护服。Nomex ⅢA具有T－455的所有性质，并具有很高的消静电性。P－140能够消除产生于织物之间或织物与肌肤之间摩擦产生的静电，使服装静电带来的危害减小到最低程度，并能减小静电场力，去除静电。T－462短纤维具有可染性，其纱线可以筒纱染色，用于针织品或缝纫线，也可以匹染用作防护服。除消静电性以外，其所有特征与Nomex Ⅲ基本一致。

5）原液染色的Nomex纤维　原液染色的Nomex短纤维和长丝有多种颜色，与T－430和T－450类似，结晶度很高，只是它们在纺丝液中直接加入染料，因此色牢度高，色泽均匀，其纱线和织物的强度也比非原液染色的相应产品高。它们主要用于军用防护服，当然也能用于一般的防护服或其他用途。面向客户的颜色丰富多彩，基本不受限制。

6）NomexCGF和Nomex THERMACOLOR纤维　Nomex CGF和Nomex THERMACOLOR是杜邦公司为它的色固纤维和易染色纤维注册的商标。前者是一种色彩丰富的原液染色短纤维，而后者则是一种能够自然着色的短纤维，纤维的染色过程无需任何载体，也无需加压即能染成各种颜色。杜邦公司开发这两类产品是为了满足运输及服务市场的需求，生产出具有优异色牢度和耐热性能的产品。

7）Nomex OMEGA　Nomex OMEGA实际上是一种消防人员防护服的注册商标。此类防护服外层面料用杜邦Z－200纤维，中间有防水层，Nomex E－89的射流喷网织物作为热防护层，里料是100den的Nomex长丝织物。其中Z－200是杜邦公司专为防火服研制的纤维。

（2）浆粕和纸

PMIA还可以通过沉析的方法制成沉析纤维，做成浆粕后与短切纤维复合抄纸，制得PMIA纸。这种Nomex纸结合了优异的电性能、热性能及力学性能。其电阻率与厚度无关，帝人公司410型Nomex纸的介电常数和介电损耗角在温度升高至225℃时，只增加了一点点，其绝缘强度在225℃以下时不受温度影响，250℃时的保持率为95%。Nomex纸的强度在225℃下的保持率为35%，200℃以下的断裂伸长率几乎不变。在液氮中其强度比常温下增加30%～60%。Nomex纸还具有优异的耐化学腐蚀性，对大多数酸、碱、氟里昂、变压器油稳定。它与常用的电器涂料和黏合剂，如环氧树脂、聚酯、酚醛树脂等相容性好。常用的工业溶剂如醇、酮、醛等对它只有轻微的软化和溶胀作用，影响与水相似。溶剂去除后，影响完全消失。其性能比同样厚度的牛皮

纸好得多。Nomex纸有多种产品，广泛应用于电器工业，如电机线圈、绝缘套管和变压器等。还可加工成蜂窝结构用于飞机。

1.2.3 用途

PMIA纤维具有优异的耐热性、耐焰性和纺织加工性能，虽然价格比常规纤维高出10倍，但在有特殊需要的场合，它有着不可替代的作用。其用途主要集中在热防护服、滤材、阻燃装饰布。

在火焰和带电的危险场合，常常用到PMIA纤维为原料的防护服。其中包括产业用、军用、消防用。在发生火灾时，PMIA纤维在短时间内能够承受高温，维持织物的形状，它也不会自燃或熔滴，只有在极高的温度下（371℃）才开始分解，而且在高温下形成的碳化层能够有效地阻挡热量的传递，保护人体不受伤害。由于阻燃性是纤维自身的内在特性，所以这种防护服的防护质量是永久的，而不像其他阻燃剂处理的阻燃服装，洗涤后会降低性能。美国军队中使用的Metamax制服用95%的Metamax和5%的Kevlar制成，后者的加入更加提高了织物的耐热性和强度，飞行员和空勤人员都要求穿着该服装，美国宇航员在飞船发射和重返大气层时所穿的宇航服，都有Metamax的外层，用来防护高温和火焰。该纤维还用于赛车手及助手的衣着，包括内衣、袜子和手套。钢铁厂工人如果使用该纤维的制服，可起到隔热、防止飞溅的钢水烫伤的作用。

PMIA纤维的另一个主要用途是高温过滤带和过滤毡，如炼焦、发电、化工等行业。它的采用得以升高操作温度，以提高生产能力、降低能源消耗、改善劳动环境。在大多数情况下，Nomex滤布的连续最高使用温度是204℃。

2 聚苯硫醚纤维

2.1 概述

聚苯硫醚［全称聚次苯基硫醚，英文为Poly（Phenylene）Sulfide，PPS］是一种线型高分子量的结晶性聚合物，具有很高的热稳定性、耐化学腐蚀性、阻燃性及良好的加工性能，是一种适合在恶劣的工业环境中应用的、适合工业要求的纤维，近年来，已成为十分重要的高性能热塑性高分子材料之一。PPS纤维的强度、耐热性与Nomex相似，耐化学腐蚀性能优于Nomex，仅次于聚四氟乙烯纤维。PPS纤维的极限氧指数为39～50，具有很高的阻燃性，是一种能在恶劣环境条件下长期使用的特种纤维。我国近年来在聚苯硫醚树脂的合成和改性方面有了很大的进展。

PPS纤维自1983年菲利浦公司率先实行商业化以来，很快就以新颖的化学结构及优异的使用性能获得美国FTC认可，引起纤维界的注目。表3.11-12列出了目前PPS纤维的主要生产公司。

表3.11-12 PPS纤维的主要生产公司

生产厂商	产品	熔点/℃	抗拉强度 /cN·dtex^{-1}	断裂伸长率 /%
Bayer	单丝		>4	15～25
帝人	复丝222dtex	287	4.1～5.0	20～35
东洋纺织	复丝	289	3.9～4.7	25～40
菲利浦	短纤3.3dtex	285	2.7～3.2	25～35
Shakespeare	单丝 φ0.18～1.2 mm		2.2	33

注：摘自法国《纺织工业》杂志。实际上日本吴羽、东丽均有PPS纤维生产。

与其他一般聚合物（如聚酰胺、聚酯和聚丙烯腈等）相比，聚苯硫醚是一种较新的聚合物，它既可作为纤维又可作为薄膜使用。然而PPS在文献中记载已有一百多年，因此它可以算是一种有较长历史的聚合物。1897年就已经有文献介绍PPS的合成方法。70年后，菲利浦石油公司才将这一聚合物工业化生产，该工艺中使用的单体是对二氯苯和硫化钠。

尽管从反应式来看，PPS的合成很简单，但其机理和生产工艺却非常复杂。在催化剂存在下，对二氯苯和Na_2S在一种适合的溶剂中反应生成PPS，其分子量可用适量的调节剂控制在所需的范围。反应结束后，聚合物从溶剂中分离出来，然后洗去溶剂和电解质，溶剂可以回收重新使用。

该工艺的特点是生产的PPS的分子量较高，产品不仅可以作为塑料和薄膜使用，还可以用于生产PPS纤维。PPS纤维具有优良的性能，因为生产高质量PPS纤维的先决条件是具有较高的分子量和较窄的分子量分布，这是保证PPS熔体流动性能稳定的基础。而只有熔体流动稳定才能保证挤出和纺丝过程中的较少波动，这又进一步使纤维具有良好的拉伸性能（单丝拉伸性和复丝拉伸性），从而使纤维具有良好的力学性能。

图3.11-20所示为Bayer公司生产的PPS纤维的应力-应变曲线。从图中可以看出该工艺生产的纤维和单丝具有极优越的抗拉强度和较低的伸长率。如图中阴影部分所代表的，该纤维的断裂强度能控制在一定的范围内。通过对纤维特殊的后处理，特别是通过拉伸、卷曲和热定形工艺加工，可获得高强度（超过5 cN/dtex）和良好的结晶度。

对于PPS纤维的研究，不仅限于其物理性能及纺织性能方面，还涉及到化学、热学和辐射等方面。所有研究均表明，在耐化学腐蚀性方面，聚四氟乙烯是目前唯一优于PPS纤维的产品，PPS纤维几乎能抵挡所有有机物的腐蚀，迄今为止还没有发现低于200℃时能溶解PPS纤维的溶剂，碱和无机盐的水溶液对PPS纤维即使在加热条件下也几乎没有作用；氧化性弱的浓无机酸也不能明显地溶解PPS纤维，而在氧化性强的酸（如浓H_2SO_4、HNO_3、$HClO_4$、H_2O_2）中PPS纤维不太稳定，因为PPS纤维容易被氧化，所以即使在纺丝阶段也必须注意减少PPS在熔融时的氧化作用。实验表明对于粗纤维，由于其表面可形成一层薄膜而阻止内层的进一步氧化。

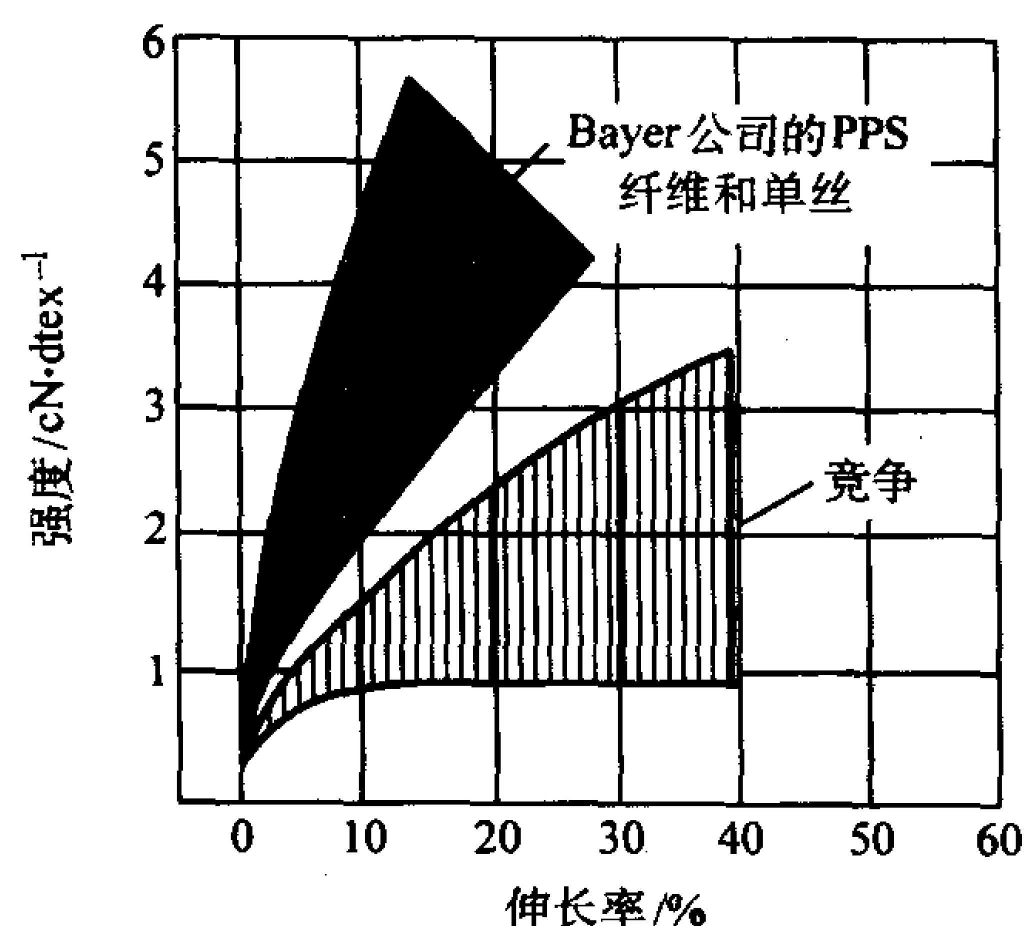


图3.11-20 PPS纤维和单丝的应力－应变曲线

考虑其实用价值，PPS纤维除其化学防腐性以外最重要的性质就是它的热稳定性了。PPS纤维能承受的最高温度将近230℃。除非常优异的热稳定性以外，PPS纤维制品的LOI值达39～50，所以PPS可作为阻燃材料。

PPS纤维对光和紫外线的稳定性还有待于提高。PPS是

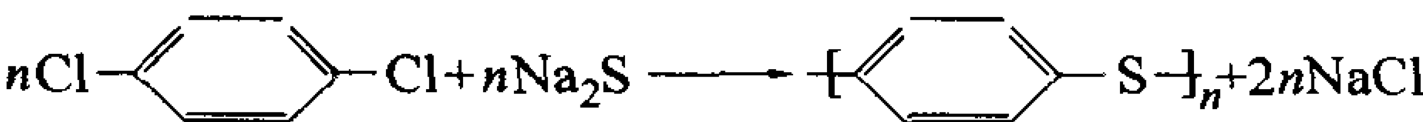
一种芳香族硫醚，这种结构会吸收短波辐射，研究适合的方法来提高 PPS 对光和紫外线的稳定性的试验正在进行。可以预料，PPS 纤维以其特有的性能、低廉的价格，必将在今后产业用品领域中得到迅速发展。

2.2 PPS 纤维的制造工艺

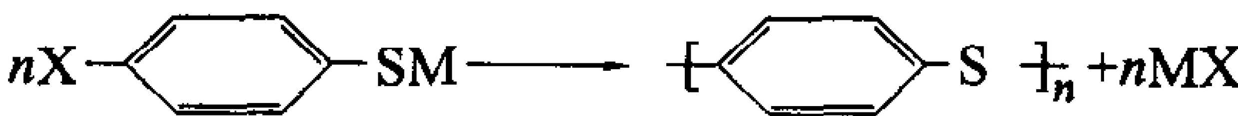
2.2.1 PPS 树脂的制备及可纺性

(1) PPS 树脂的制备

1) 溶液聚合法　以对二氯苯和硫化钠为原料，N-甲基吡咯烷酮为溶剂，在 175～350℃、常压至 0.7 MPa 下反应制得 PPS，反应式为：



2) 缩聚法　以卤代苯硫酚金属盐为原料，在吡咯溶液或无溶剂条件下自聚合制得 PPS，反应式为：



式中，X 为卤素；M 为金属元素。

(2) PPS 纤维的可纺性

美国菲利浦公司早在 1973 年就已经实现了 PPS 树脂的工业化生产，但直到 1979 年才合成出适合于纺丝的高分子量的线型 PPS 树脂，熔融指数由 6 000 g/10 min 急速下降至 161 g/10 min。据报道，熔融指数在 15～300 g/10 min 之间的树脂的可纺性较好；大于 300 g/10 min，PPS 的分子量低，成丝性能差；小于 15 g/10 min，则黏度过大，流动性差，黏弹性高，纺丝时熔体胀大现象严重，牵伸困难。先前的 PPS 树脂，必须先预交联，以求提高分子量，但从可纺性来说，由于交联，形成支链状结构，破坏了树脂分子的聚集态结构，并产生部分凝胶化，难以牵伸。另一方面，从树脂的分子量分布来分析其可纺性，Stay 于 1985 年采用 GPC 法测得菲利浦公司的 PPS 树脂的分子量分布 $M_w/M_n=1.7$，小于一般缩聚聚合的 $M_w/M_n=2$；对 Bayer 公司、菲利浦公司、吴羽公司等著名 PPS 树脂生产厂家的样品分散指数测试表明，当分散指数在 1.39～1.94 范围内，所得纤维的各项物理性能较好；日本山形大学的田中等对三种不同分子量的 PPS 树脂（PPS01：［η］＝0.29 dL/g；PPS02：［η］＝0.32 dL/g，熔融黏度 2 500 P；PPS03：熔融黏度 5 000 P）等熔纺研究表明，分子取向度与弹性模量随分子量的增加而提高。

2.2.2 PPS 纤维的制造工艺

常规 PPS 纤维的纺制工艺流程大致如下。

树脂预处理→纺丝→一次牵伸→二次牵伸→热定形→上油→卷曲→切断→成品

以上工艺，各纤维制造公司略有差异。

例 1　日本东丽公司，以熔融黏度 4 900 P 的 PPS 树脂，纺丝温度 350℃，18 孔、0.3 mm 孔径喷丝头，挤出速度 5.4 g/min，冷却区内的风速 20 m/min，卷曲速度 200 m/min。第一段牵伸，95℃，3.9 倍。第二段牵伸，250℃热板，约 0.5 倍。

例 2　菲利浦公司以 34 孔喷丝头（孔径 0.22 mm，孔长 3 mm），纺丝温度 300～310℃，挤出速度 11～12 g/min，100℃牵伸。牵伸后纤维再在 200℃左右进行热处理。

2.2.3 PPS 的拉伸性能

将 PPS 树脂在纺丝前做不同处理，纺丝后得到 PPS-1 纤维和 PPS-2 纤维。处理方法为：PPS 原料在 120℃干燥 10 h 后，直接纺丝得 PPS－1 纤维；PPS 在 290℃熔融真空处理后造粒，再于 100℃干燥 2 h 后纺丝得到 PPS－2 纤维。

纤维的拉伸性能与分子结构、聚集态结构和拉伸条件有关，PPS－1 初生纤维的结晶度 χ_c 较低，较易拉伸，在 98℃可拉伸 4 倍以上。PPS－2 初生纤维由于在纺丝前经过 290℃高温处理及在 305℃熔融纺丝中形成了轻度交联和具有较高的结晶度，拉伸性能比 PPS－1 初生纤维稍差，在 98℃和 110℃仅能拉伸 3.9 倍，且所需拉伸应力较大。表 3.11-13 为 PPS 纤维的 DSC 分析数据。

表 3.11-13　PPS 纤维的 DSC 分析数据

样品		玻璃化转变温度/℃	冷结晶			熔融			
			温度/℃		ΔH_c/J·g^{-1}	温度/℃		ΔH_c/J·g^{-1}	结晶度/%
			起始温度	最高温度		起始温度	最高温度		
PPS－1	初生纤维	88.1	112.6	118.8	18.0	266.2	280.4	27.11	12.5
	拉伸后纤维	89.9	110.4	118.1	17.5	269.3	281.0	27.8	13.3
	致密化纤维					272.2	279.6	27.1	35.0
PPS－2	初生纤维	89.2	121.0	126.0	23.9	246.3	270.1	25.7	44.9
	拉伸后纤维	92.0	120.5	125.1	22.1	253.2	270.1	48.4	33.9
	致密化纤维					254.9	270.9	51.4	66.3

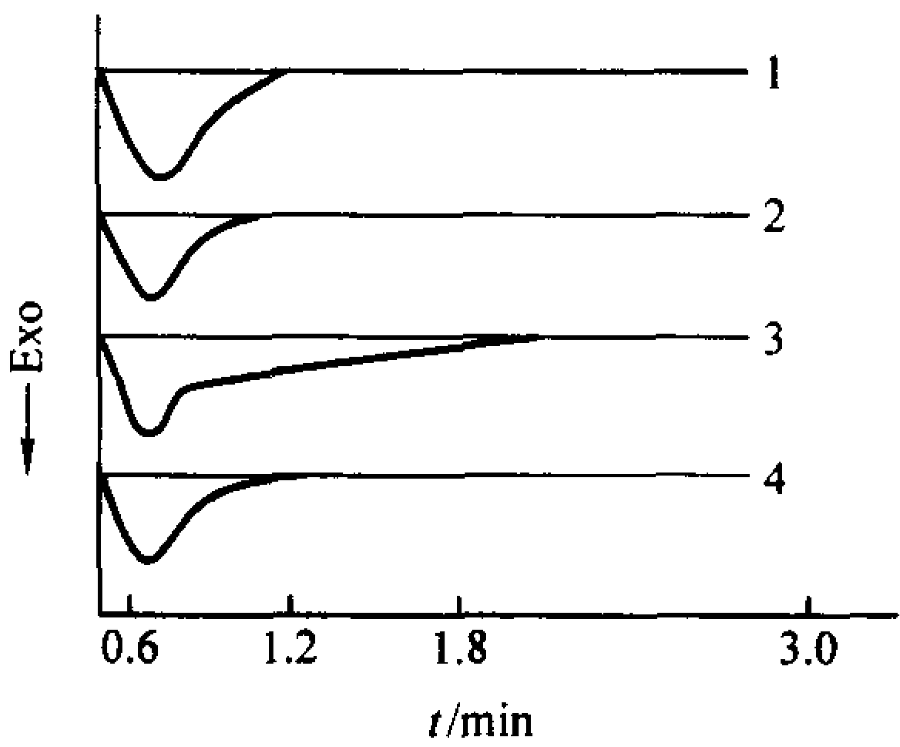


图 3.11-21　初生纤维在不同温度下等温冷结晶的 DSC 曲线
1，2—PPS－1 纤维；3，4—PPS－2 纤维

拉伸温度是影响 PPS 纤维拉伸性能的重要工艺条件。拉伸温度应高于纤维的玻璃化转变温度 T_g 而低于冷结晶温度 T_c。根据图 3.11-21 和图 3.11-22 的 DSC 测得的 PPS 初生纤维的冷结晶参数以及图 3.11-23 所示的 PPS 初生纤维在冷结晶起始温度附近的结晶速率，显然不能在冷结晶的起始温度附近进行拉伸，即使在稍低于冷结晶的起始温度下进行拉伸，亦将因为迅速结晶而使拉伸十分困难，因为除了拉伸介质的热诱导结晶，拉伸热效应和应力取向也诱导结晶，都促使结晶。实验结果表明，PPS－1 和 PPS－2 初生纤维在高于其 T_g 和比冷结晶起始温度低 10℃，即分别在 88～100℃和 90～110℃的温度范围内，可以顺利和有效地进行拉伸。不同组分和结构的 PPS 原料和同一 PPS 原料在不同的纺丝条件下将产生不同结构和性能的初生纤维。因此，必须对 PPS 初生纤

维进行 DSC 分析，求得结晶度，特别是结晶度参数，才能科学地制定拉伸工艺。

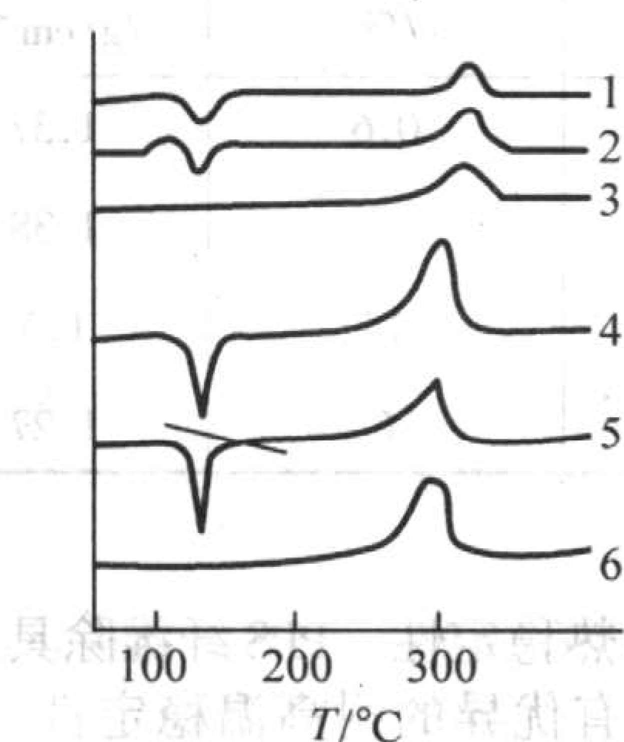


图 3.11-22　PPS 纤维的 DSC 曲线

1，2，3—PPS-1 的初生、拉伸和致密化纤维；
4，5，6—PPS-2 的初生、拉伸和致密化纤维

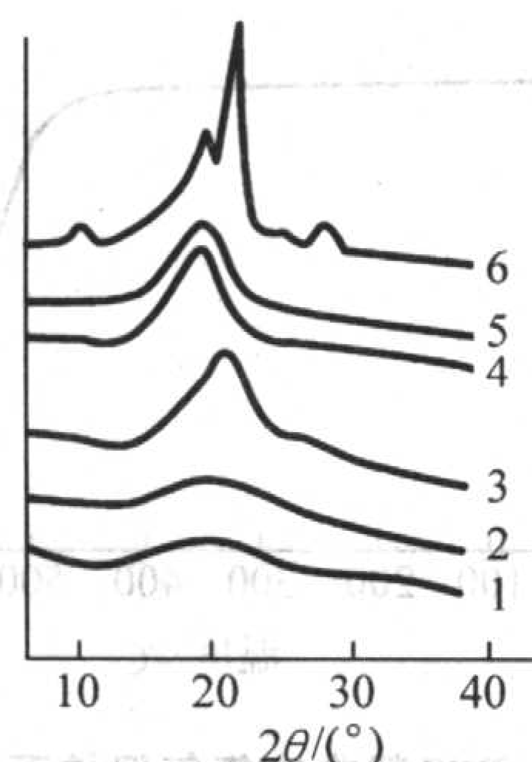


图 3.11-23　PPS 纤维的 X 射线衍射图谱

1，2，3—PPS-1 的初生、拉伸和致密化纤维；
4，5，6—PPS-2 的初生、拉伸和致密化纤维

2.3　结构与性能

PPS 是以苯环在对位上连接硫原子而形成刚性主链，聚合物的结晶度较高，其化学结构式为：



1948 年由麦卡斯姆首次合成，由于性能不稳定，没有体现其使用价值。1960 年伦兹等研制成功性能稳定的 PPS，但毒性很大、价格昂贵而无法广泛使用。直到 1967 年美国菲利浦石油公司才成功地开发出可实用的 PPS 树脂，并于 1973 年实现商业化，商品牌号为 Ryton（雷腾）。1985 年后美国 Dow Chem Co.、LNP Co. 和日本保土谷公司等也相继开发出 PPS 产品。

2.3.1　PPS 纤维的结构

以 PPS-2 纤维为代表，用电子显微镜对 PPS 纤维进行了形态学研究。如图 3.11-24 所示，PPS 初生、拉伸及热处理纤维的表面光滑，断面为圆形，与一般熔纺合成纤维相似。值得注意的是，SEM 观察中发现有一根拉伸纤维的表面呈现独特的褶皱状形态（见图 3.11-24d～f）。如图 3.11-25 所示，PPS 纤维的断面显示有层状微纤结构。

图 3.11-26 和图 3.11-27 所示为 PPS 纤维的纵向和横向超薄切片的 TEM 照片。显然，PPS 纤维具有清晰的层状结构。初生纤维的层片较厚，厚度为 3～6 μm，层间距较大；拉伸纤维的层片厚度减小到 1～3 μm，结构趋向致密；热处理后，层厚尺寸分布较宽，可能是在热处理过程中，部分相邻的层片发生融合导致的，表明层片之间的联系有所加强。拉伸、热处理引起的这种结构变化对改善 PPS 纤维的力学性能具有重要意义。

在用 TEM 观察纤维的纵截面时，发现在个别热处理纤维中存在有垂直于纤维轴的排列十分规整的条带织构，条带宽度约为 1 μm，这是液晶高聚物所特有的形态结构。可以认为，图 3.11-24 和图 3.11-26 所示为液晶 PPS 纤维的表面和本体形态。关于 PPS 纤维形成液晶态的机理和实际意义，有待深入研究。

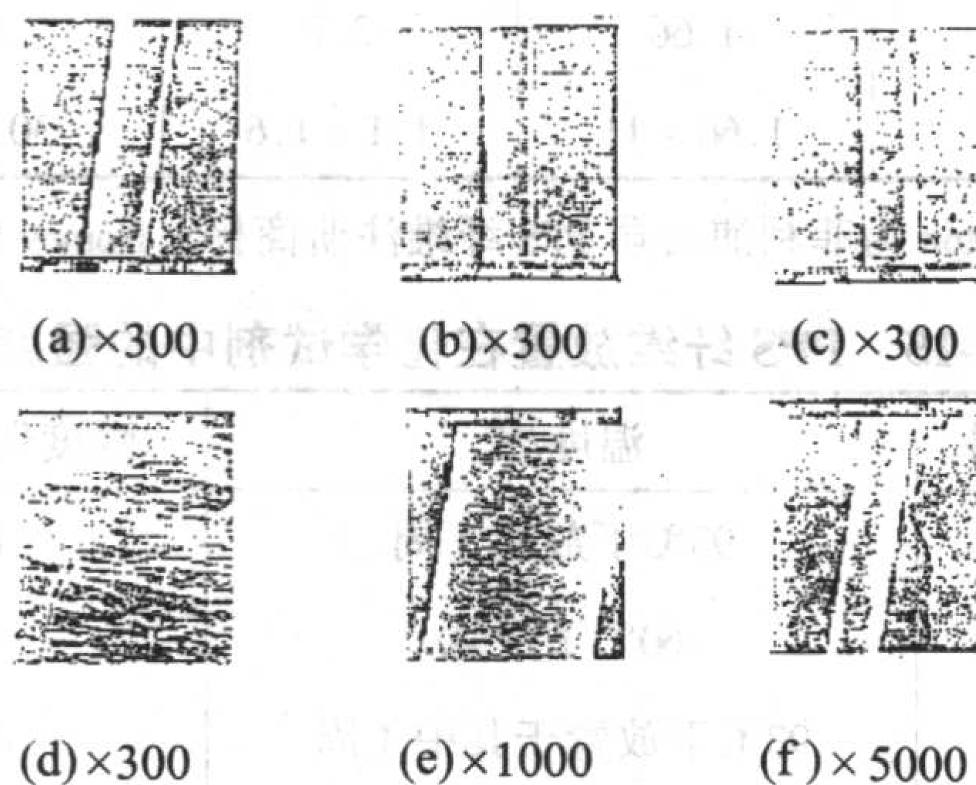


图 3.11-24　PPS 纤维的表面的 SEM 照片

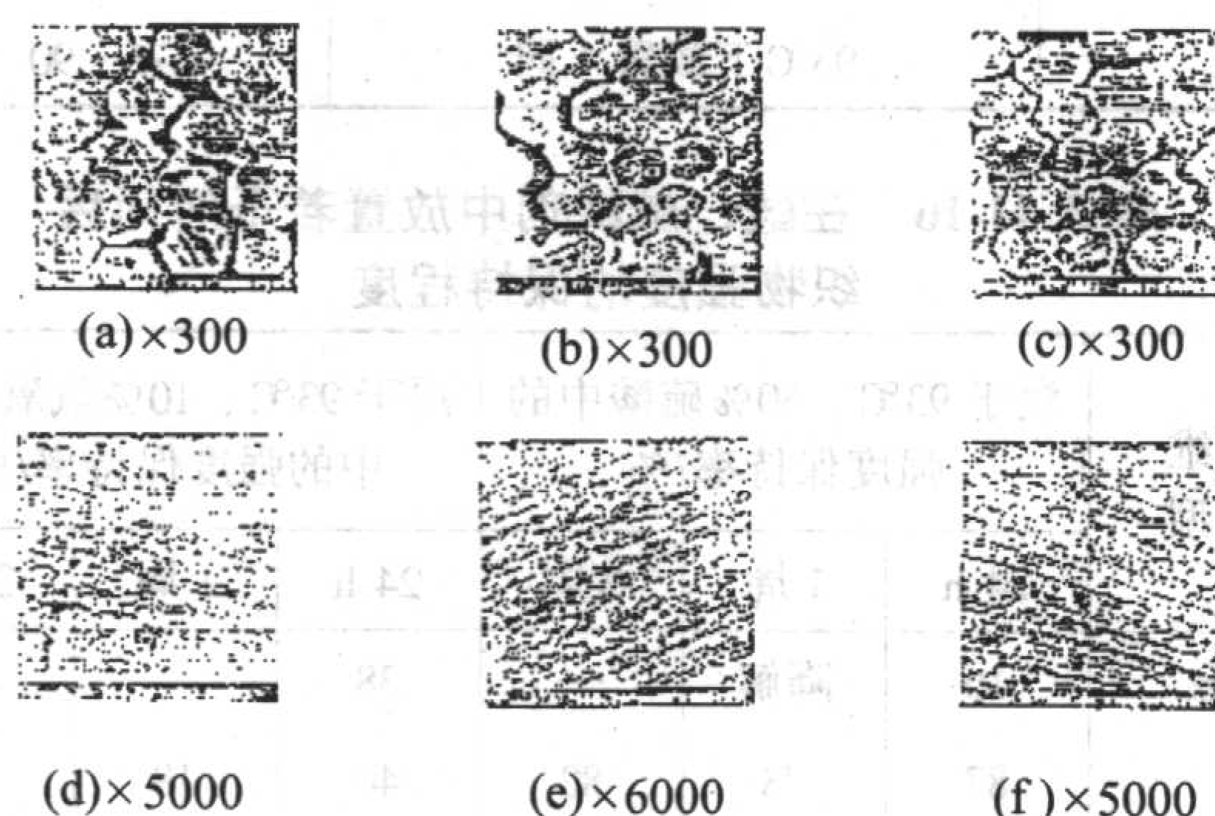


图 3.11-25　PPS 纤维断面的 SEM 照片



图 3.11-26　PPS 纤维纵向超薄切片的 TEM 照片

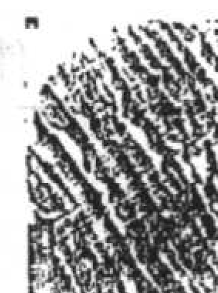


图 3.11-27　PPS 纤维横向超薄切片的 TEM 照片

2.3.2　PPS 纤维的性能

PPS 纤维具有很高的热稳定性、耐化学腐蚀性、阻燃性及良好的可纺织加工性能，其各项物理指标与以 Nomex 为代表的耐热纤维的物理性能指标的比较见表 3.11-14。

1）PPS 纤维的耐化学腐蚀性　PPS 纤维及其引人注目的性能并不是其常规的物理性能，而是它在极其恶劣的条件下，仍能保持这些性能。例如，PPS 纤维的耐化学腐蚀性仅次于聚四氟乙烯纤维。

一般的酸、碱、溶剂对 PPS 纤维均无太大影响，但对强氧化性的酸稍敏感。用表 3.11-15 和表 3.11-16 可知，Nomex 的耐化学腐蚀性无法与 PPS 纤维相比。

表 3.11-14　物理性能指标的比较

品种	纤度/dtex	断裂强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	断裂伸长率/%	起始模量/$cN\cdot dtex^{-1}$	沸水收缩率/%	回潮率/%	密度/$g\cdot cm^{-3}$	LOI/%
Ryton	3.3	2.6~3.1	25~35	26.4~35.2	5~10	0.6	1.37	40
Nomex	1.66	2.8~3.5	22~35	57.2~79.2	1.5		1.38	28~30
PBI	1.66	2.7	30	39.6	0.5	15	1.4	41
Kynol	1.66~11	1.1~1.6	30~70			6	1.27	37

注：Ryton 为菲利浦公司 PPS 纤维注册商标；Nomex 型号为 Type 450，短纤维。

表 3.11-15　PPS 纤维放置在化学试剂中的强度保持率

化学试剂	温度/℃	强度保持率/%
48%盐酸	93℃下放置 1 周	100
浓盐酸	60℃下放置	100
浓磷酸	93℃下放置于其中 1 周	95
四氯化碳	放置在沸腾的化学试剂中	100
氯仿	放置在沸腾的化学试剂中	100
甲苯	93℃下放置 1 周	75~90

表 3.11-16　在酸、碱试剂中放置若干时间后织物强度的保持程度

纤维类型	浸于 93℃、50%硫酸中的强度保持率/%			浸于 93℃、10%氢氧化钠中的强度保持率/%		
	24 h	1 周	2 周	24 h	1 周	2 周
Nomex	16	降解	—	38		—
PBI	87	78	82	40	18	10
PPS	83	81	70	91	82	81
聚酯	30	降解	—		—	—
聚丙烯腈	79	降解	—		—	—

表 3.11-17 列出了由 Bayer 公司生产的 PPS 纤维的性质。可以看出，PPS 纤维除具有较好的力学性能和化学防腐性以外，还具有优异的抗高温、阻燃、高熔点等性能。PPS 纤维的电学性质对特殊领域也极有意义。

表 3.11-17　Bayer 公司生产的 PPS 纤维的性质

良好的力学性质	强度 >4 $cN\cdot dtex^{-1}$ 伸长 15%~25%
良好的抗化学性	耐水解 耐沥滤试剂 耐无氧化性酸 耐溶剂
耐高温	可长期暴露于约 190℃的高温中 可在高达 230℃的高温中短期存在
阻燃	LOI 值为 39%~41% 自灭 燃点（DIN 54836）500℃
高熔点	280~290℃（由热定形决定）
优良的电学性质	低电导率 高绝缘电阻

2）PPS 纤维的热稳定性　PPS 纤维除具有良好的耐化学腐蚀性以外，还具有优异的耐高温稳定性。图 3.11-28 所示为 PPS 在氮气氛保护下以 20℃/min 的速率升温时测得的失重。可以看出，约在 500℃时失重开始加剧，直至为起始质量的 40%时，即基本保持不变，直到温度高达 1000℃。在空气中，当温度达 700℃时降解已趋完全。

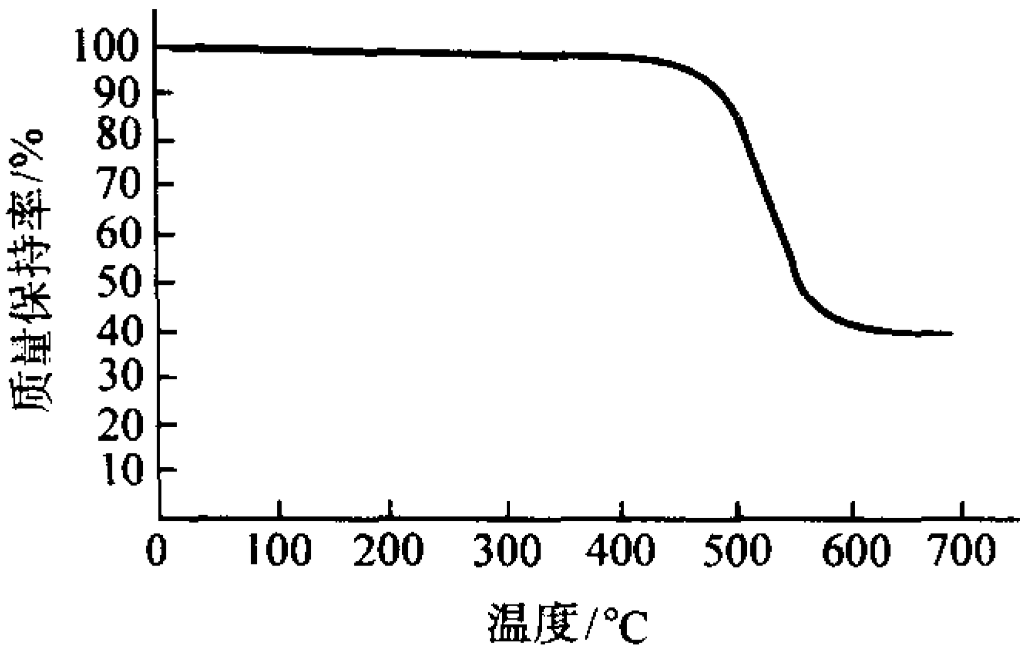


图 3.11-28　PPS 粉末在氮气保护下以 20℃/min 的速率升温时测得的失重

通过测定纤维应力－应变关系的试验，测试了 PPS 纤维在高温下的抗拉保持性。由图 3.11-29 可知，PPS 纤维在 200℃时的抗拉强度保持率为 60%，250℃时约为 40%；断裂伸长率基本不变，直到温度为 250℃；PPS 复丝置于 200℃的加热炉中，经 54 天后其断裂强度基本上不受损失（见图 3.11-30）。在 260℃下，经 48 h 后，约能保留纤维初始强度的

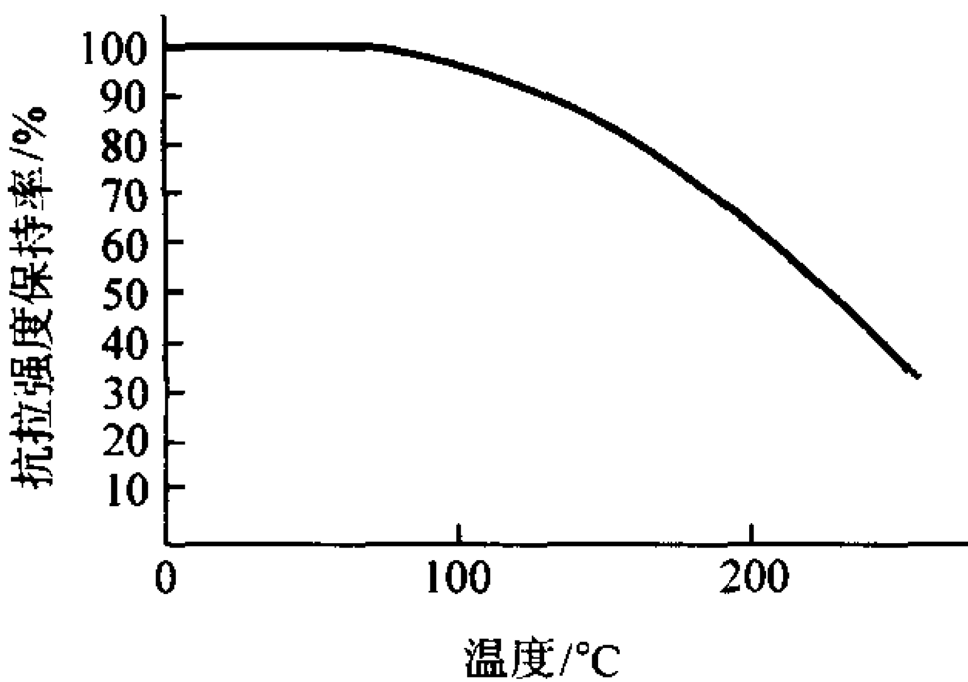


图 3.11-29　PPS 纤维在不同温度下抗拉强度的保持率

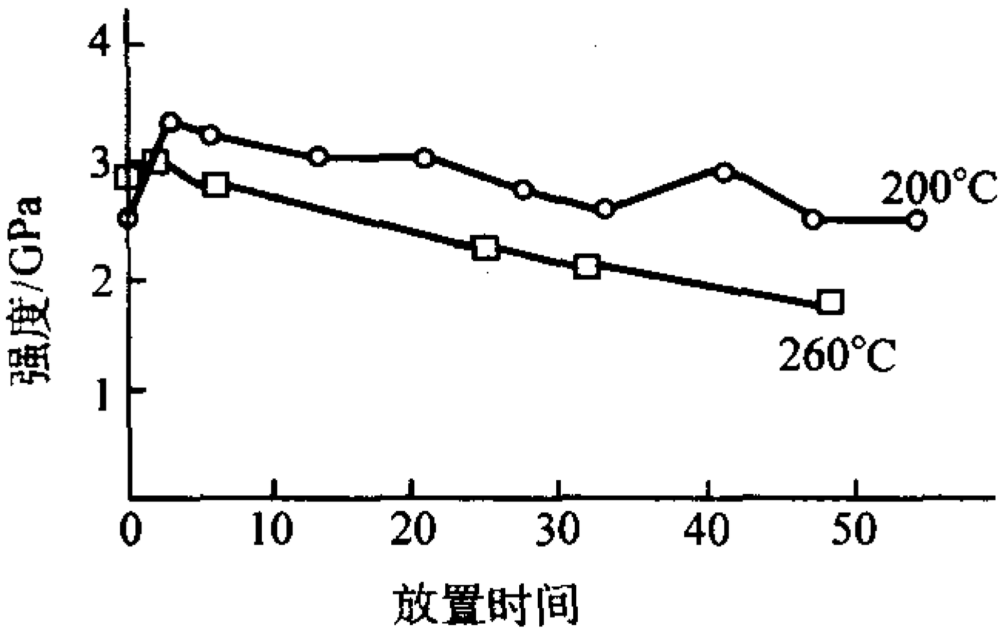


图 3.11-30　PPS 纤维复丝在 200℃和 260℃下放置若干时间后的强度变化

○—天数；□—小时数

60%。同一试验中，在200℃下放置54天后，PPS纤维的断裂伸长率只为起始断裂伸长率的50%（见图3.11-31），在260℃下放置48 h后，相应为初始断裂伸长率的50%。

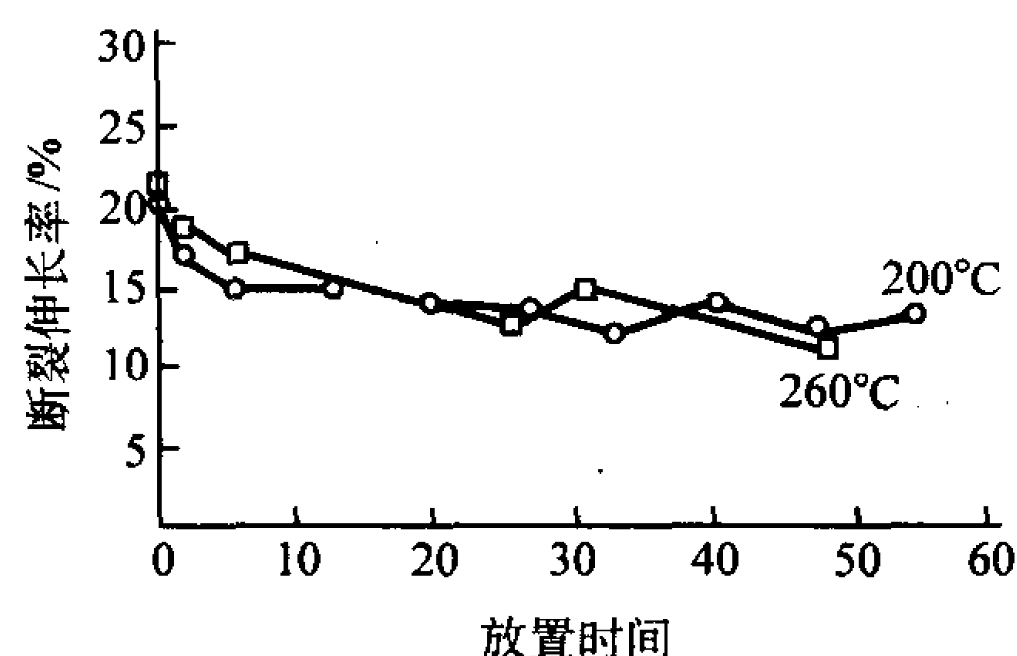


图3.11-31 PPS复丝在200℃和260℃下放置若干时间后的断裂伸长率变化

○—天数；□—小时数

3）PPS纤维的纺织加工性能 PPS短纤维的性能（见表3.11-18）与多数纺织纤维相仿，但不同于那些新的高强度或高模量纤维（如对位芳香族聚酰胺纤维）。根据制备纤维所用的工艺条件，其沸水收缩率可低（0～5%）也可高（15%～25%）。其吸湿率较低可归因于表面吸湿性差。熔点为285℃，比目前市售的熔纺纤维都高。

表3.11-18 PPS短纤维的性能

性能	指标
单丝纤度/dtex	3.33
强度/cN·dtex^{-1}	2.65～3.09
伸长率/%	25～35
初始模量/cN·dtex^{-1}	26.4～33.3
弹性回复	
伸长率2%	100
伸长率5%	96
伸长率10%	86
沸水收缩率/%	
低收缩	0～5
高收缩	15～25
吸湿率/%	0.6
密度/g·cm^{-3}	1.37
熔点/℃	285（545）
色相	金黄色

PPS短纤维具有良好的采用传统针刺技术加工成无纺物和把它纺成纱的性能，所得纱线和织物的物理性能与多数纺织纤维具有的典型性能相似。

同时，PPS纤维可以任何比例与其他纤维混纺或单独纺，对纺纱、织造设备没有特殊要求。例如，日本大和纺织公司以市售PPS纤维直接在加工丙纶的织机上加工成机织物。据称其织物的使用性能可与聚四氟乙烯织物媲美。

2.4 改性

聚苯硫醚由于自身结构的因素，其玻璃化转变温度和熔点都不是很高（分别为约90℃和285℃）。高新技术研究和应用的发展，对耐热高分子材料提出了更高的要求，因为PPS具有许多工程设计人员所竭力寻求的优异性能，为拓宽应用范围又保持它的这些优异性能，人们自然想到了对它进行结构改性，即在PPS主链或苯环上引入必要的基团。目前开发出来的结构改性聚苯硫醚主要有聚苯硫醚酮、聚苯硫醚砜、聚苯硫醚酰胺等几种。

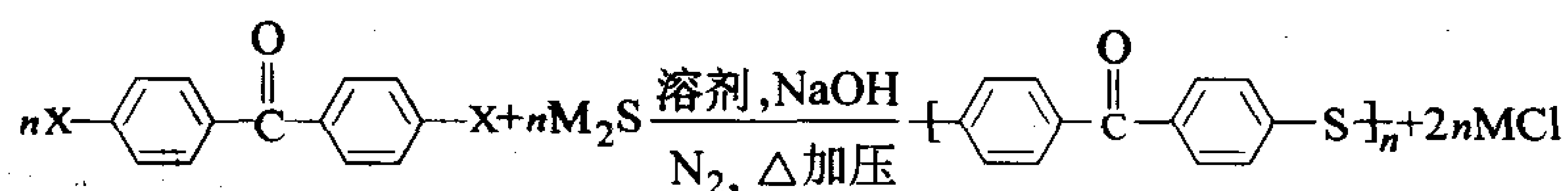
2.4.1 聚苯硫醚酮

聚苯硫醚酮［Poly（Phenylene Sulfide Ketone），PPSK］是在PPS主链上规整地引入 —C(=O)— 基。自从1968年第一篇报道PPSK的专利以来，有关文献、专利已越来越多，尤其是近几年，发展更为迅速。

（1）PPSK的合成

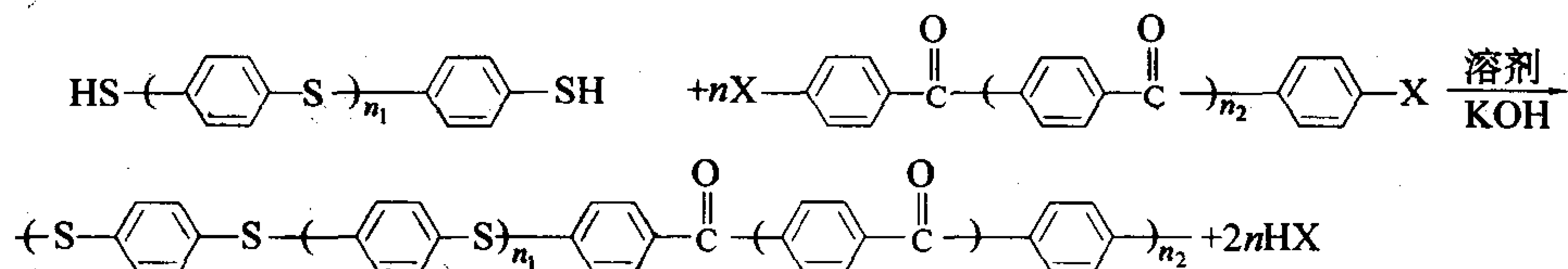
PPSK的合成，按硫源或反应物类型主要有以下几种方法。

1）碱金属硫化物法 用4，4'-二卤苯酮与无水碱金属硫化物在极性有机溶剂中反应。



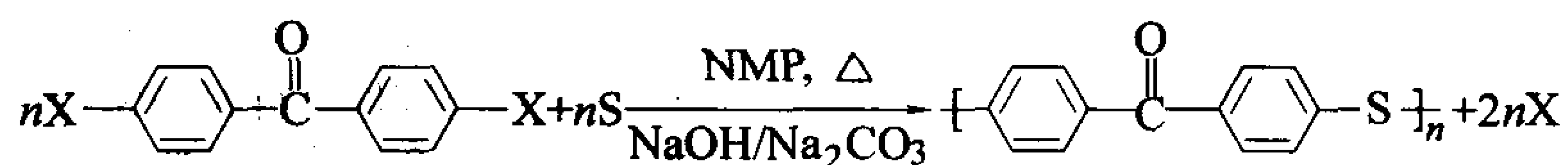
其中，X = F、Cl、Br；M_2S = NaHS、Li_2S 等；溶剂可用 *N*－甲基吡咯烷酮（NMP）、六甲基磷三胺（HPT）等及混合溶剂。反应在加压条件下进行4～6 h，反应温度为250～290℃，产率大于90%，用比NaOH过量2%～3%（摩尔分数）的NaHS和4，4'－二卤甲苯酮在上述条件下聚合，可使分子量大大提高。

2）二硫酚与双卤代酚酮缩聚 反应式可表示为：



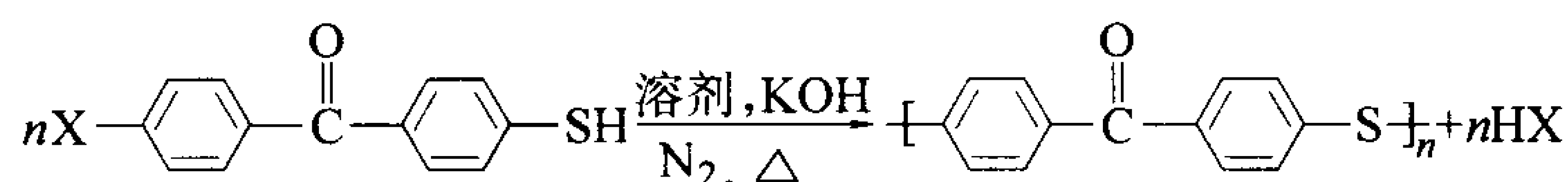
式中，X = F、Cl、Br；n_1、n_2 = 0、1；溶剂多为二苯酮。反应在常压下进行。该方法已获得高分子量的聚合物（特性黏度在1.23 dL/g左右）。

3）硫磺溶液法 用硫磺代替 Na_2S 或 NaHS 作为硫源在常压下也已得到PPSK。



其中 X = F、Cl。反应在 NMP 等极性溶剂中 200℃下常压聚合 6 h，产物经分析测试表明为结晶、线型聚合物，产率大于 90%。采用该方法已得到的聚合物的分子量还不高。估计通过加压、改变溶剂和催化剂、更换活性更大的酮类等方法对提高聚合物分子量可能有效。

4) 4-(4'-卤苯甲酰) 硫酚自缩聚法 其中，X = F、Cl、Br。



溶剂可用环丁砜、二苯醚、二苯亚砜等，先减压加热 3 h（20～260℃)，除去生成的水和二氧硫代戊环，再于 350℃下氮气氛中加热反应 3 h，所得聚合物的分子量较高。

5) 光气法 用光气与二苯硫醚在无水 $AlCl_3$ 催化下反应也能合成出PPSK。



反应以 $(CH_2Cl_2)_2$ 等为溶剂，在压力为 20 kg/cm^2 的高压釜中 110℃下进行 8 h 的聚合，收率为 89%。

采用光气合成法合成 PPSK 是一种新方法，所得聚合物的分子量还不是很高，而且所用原料光气毒性大，所以即使容易得到高分子量的产物，应用前景也不是很大。

(2) PPSK 的性能

1) 热学和热力学性能 PPSK 具有良好的耐热性，据报道其 T_g 为 116～169℃（Mukkerjee 等报道为 390℃，尚有待于进一步证实)；T_m 为 310～380℃；经 DCS 测定其熔融结晶温度 $T_m > 210$℃（420℃/10 min)；熔融结晶焓 $\Delta H_m > 10$ J/g（420℃/10 min)。

从结构上看，与 PPS 相比 PPSK 分子链中引入了极性基团 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$，分子间作用力增大，应当使热稳定性得到提高。

2) 力学性能 研究表明，PPSK 可在较宽的温度范围内保持良好的力学性能，现已制成综合性能优异、尺寸稳定性好的薄膜和纤维材料。表 3.11-19 列出了 PPSK 纤维的部分力学性能。

表 3.11-19 PPSK 纤维的力学性能

编号	PPSK 黏度 η_{sp}/dL·g^{-1}	纤维直径 /μm	23℃拉伸强度 /MPa	250℃拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	23℃拉伸模量 /MPa	250℃拉伸模量 /MPa
1	0.40	20	250	130	20	2 800	1 200
2	0.97	20	390	200	22	3 700	1 500

3) 其他性能 Mukkerjee 等试图在 PPS 主链上引入共轭基团 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 从而使其成为半导体，并采用硫化钠法合成了 PPSK，测得其电阻率为 8.14×10^4 Ω·cm，表明该基团并不能提高 PPS 的导电能力。除电绝缘性以外，PPSK 还具有许多优良特性，如强的耐腐蚀、耐溶剂性（不溶于除浓硫酸以外的溶剂）等。

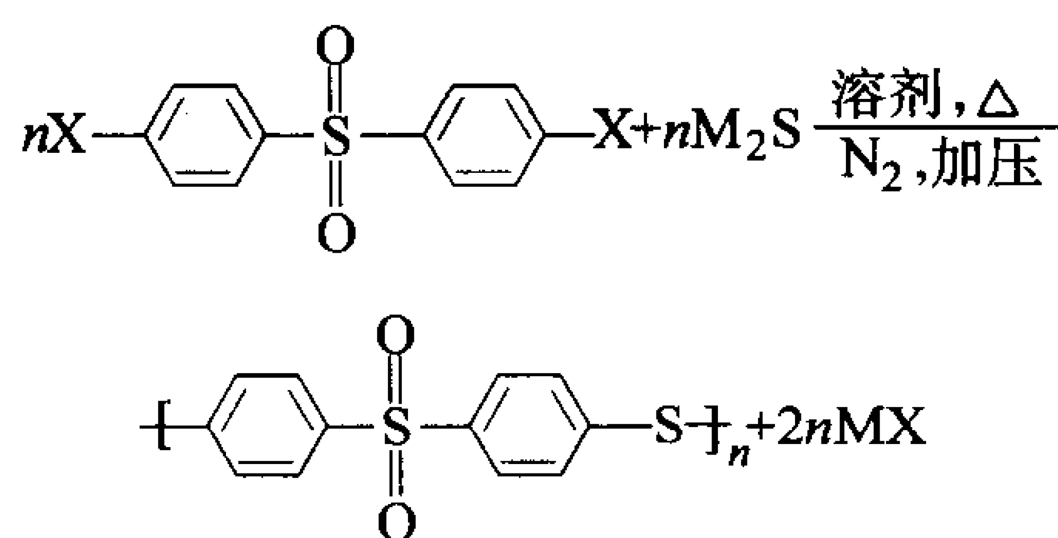
2.4.2 聚苯硫醚砜

聚苯硫醚砜 [Poly (phenylene sulfide sulfone)，PPSF]是在 PPS 主链上规整地引入极性共轭的 $-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}}-$ 基团，这种结构决定了它的某些性能比 PPS 更为优良。

(1) 合成

关于 PPSF 的合成，目前主要有硫化钠法、硫磺溶液法、双酚参与共聚法以及其他方法，下面主要介绍硫化钠法。

用 4，4'-二卤苯砜与碱金属硫化物在极性有机溶剂中反应：



其中，X = F、Cl；M_2S = NaHS、Na_2S 等。反应在 N_2 气氛、催化剂存在下加热加压进行 3～6 h，反应温度 160～220℃，压力约为 5 kg/cm^2；溶剂为非质子极性有机溶剂如 DMSO、NMP 以及混合溶剂如 NMP + 甲苯、DMSO + 甲苯等；催化剂可用 NaOH、Na_2CO_3 + NaOAc、Na_2CO_3 + PhCOONa、芳香有机胺等。采用两步反应聚合或反应后期加入少量水，对提高聚合物的分子量起到了良好的效果。

从目前情况来看，硫化钠法合成 PPSF 与合成 PPS 类似，要获得高分子量聚合物，关键是硫化钠（$Na_2S\cdot xH_2$，x = 3～9）的脱水；其次，催化剂、溶剂、反应温度等也将影响聚合物分子量。

(2) PPSF 的性能研究

1) 热性能和热稳定性 PPSF 较 PPS 有更好的热稳定性，据报道其 T_g 为 180～210℃，起始热失重温度为 460℃。Bobsein 等在 PPSF 中掺入 Zn^{2+} 对其进行热稳定处理，使其热稳定性得到了很大的提高。从结构上看，与 PPS 相比，由于分子链中引入了强极性的砜基，T_g 和热稳定性应得到提高。

2) 溶解性 大量报道表明，PPSF 的溶解性较 PPS 有显著改善，常温下在DMAc、DMSO、NMP、浓硫酸、PhOH-C_2H_2Cl 等溶剂中有较好的溶解性，在 $C_2H_2Cl_2$、$CHCl_3$、HPT 等溶剂中也有一定的溶解性。一般来说，分子量越高，溶解性越差。较好的溶解性给加工和测试带来了许多方便。

此外，PPSF 还具有很多优良特性，如良好的耐腐蚀、低的吸水性、高的抗冲击强度、良好的电绝缘性和抗冲耐压性等。通过与其他材料如 PPS、PPSK、PI 等形成合金还可以得到一系列综合性能良好的耐热高分子材料。

2.4.3　聚苯硫醚酰胺

聚苯硫醚酰胺［Poly（Phenylene Sulfide Amide），PPSA］就是在PPS主链上引入—CONH—基团，有关该聚合物的报道还很少。该聚合物的热分解温度在420℃以上，若苯环上的极性取代基或对称性降低（如苯环上1，3取代），将使其熔点和热分解温度降低。

PPSA主链中的酰胺基团，不仅增加了聚合物的溶解性，改善了聚合物的加工成形性，而且可能具有一系列特殊功能，可望发展成为具有特殊功能的耐热高分子材料。

发展综合性能优异、耐热性能良好的工程高分子材料具有必要性和紧迫性。在这方面，结构改性的聚苯硫醚是很有前途的，这不仅是因为PPS自身具有许多特殊的优异性能，而且因为这些材料成本低、合成工艺简单、材料反复使用率高等，因此对聚苯硫醚进行结构改性可望得到一系列耐热工程塑料。

2.5　应用

综上所述，PPS除具有优异的热性能和化学性能以外，还具有优异的纺织加工性能，因此对在高性能纤维市场上进行销售提供了更多的可能性。本节将介绍PPS纤维的某些潜在应用。

2.5.1　过滤袋

PPS纤维已被确认的主要用途是用作工业上烧煤锅炉袋滤室的过滤织物。因为烟道气的温度较高（150～200℃），使过滤工业和通用工厂烧煤锅炉的灰尘变得很难，如高含硫量煤所形成的酸性烟道气和为去除沉积物需周期性清洗所产生的磨损。PPS纤维制得的织物能长期暴露于酸性环境中，是能在高温环境中使用，并能耐磨损的少数几种纤维材料之一。

以上已经对PPS纤维的针刺非制造织物袋用于在脉冲喷射净化袋滤室中对烟道气进行过滤做出了评价。与传统的玻璃纤维非织造物相比，PPS织物具有较高的空气/织物比，即它只需要较少的过滤袋、较少的支撑件和较小的装置。工业烧煤锅炉的经验证明，在湿态酸性环境中的PPS织物于接触温度为232℃和190℃的情况下，至少可以维持应用3年。如美国Colorado州的Golden为应付燃煤锅炉450 000 lb/h的烟尘排放，采用PPS纤维制成的滤袋，在188℃下连续运转32个月，无一破损。经5年运转，很少替换滤袋。国内丙纶滤料不耐高温，仅数百小时的使用寿命。

2.5.2　其他应用

较高的熔点和在苛刻的化学和热环境中的优异的稳定性，为PPS纤维提出了其他几种潜在的应用。PPS纤维可以针刺成毡，用于造纸工业的加压操作过程，以单丝带的形式用于干燥过程。耐热和耐腐蚀，使PPS纤维优于目前通常使用的材料。PPS短纤维的另一种可能的应用是用于制作电子工业的特种用纸，PPS的耐热性和低含湿率也值得重视。

PPS纤维的针刺毡或纱的机织物，均可用于制作特种过滤介质，对热的腐蚀性试剂进行过滤，在该应用领域中，PPS的耐高温、耐有机试剂、耐酸和耐碱性都应受到重视。由PPS单丝和复丝纱制作的机织物可用作除雾材料，在高温下，其耐化学腐性可与目前通常使用的除雾材料相竞争。

3　碳纤维

3.1　碳纤维的结构与性能

3.1.1　碳纤维的结构

碳纤维的结构决定于原丝结构和炭化工艺。对有机纤维进行预氧化、炭化等工艺处理，除去有机纤维中碳以外的元素，形成聚合多环芳香族平面结构。在碳纤维形成过程中，随着原丝的不同，质量损失可达10%～80%，因此形成了各种微小的缺陷。但无论使用哪种材料，高模量碳纤维中的碳分子平面总是沿纤维轴平行取向。用X射线、电子衍射和电子显微镜研究发现，真实的碳纤维结构并不是理想的石墨点阵结构。碳纤维的乱层石墨结构示意如图3.11-32所示。在乱层石墨结构中，石墨层片仍是最基本的结构单元（见图3.11-32a），一般由数张到数十张层片组成石墨微晶，这是碳纤维的二级结构单元（见图3.11-32b）。层片之间的距离称为面间距 d，由石墨微晶再组成原纤维，其直径为50 nm左

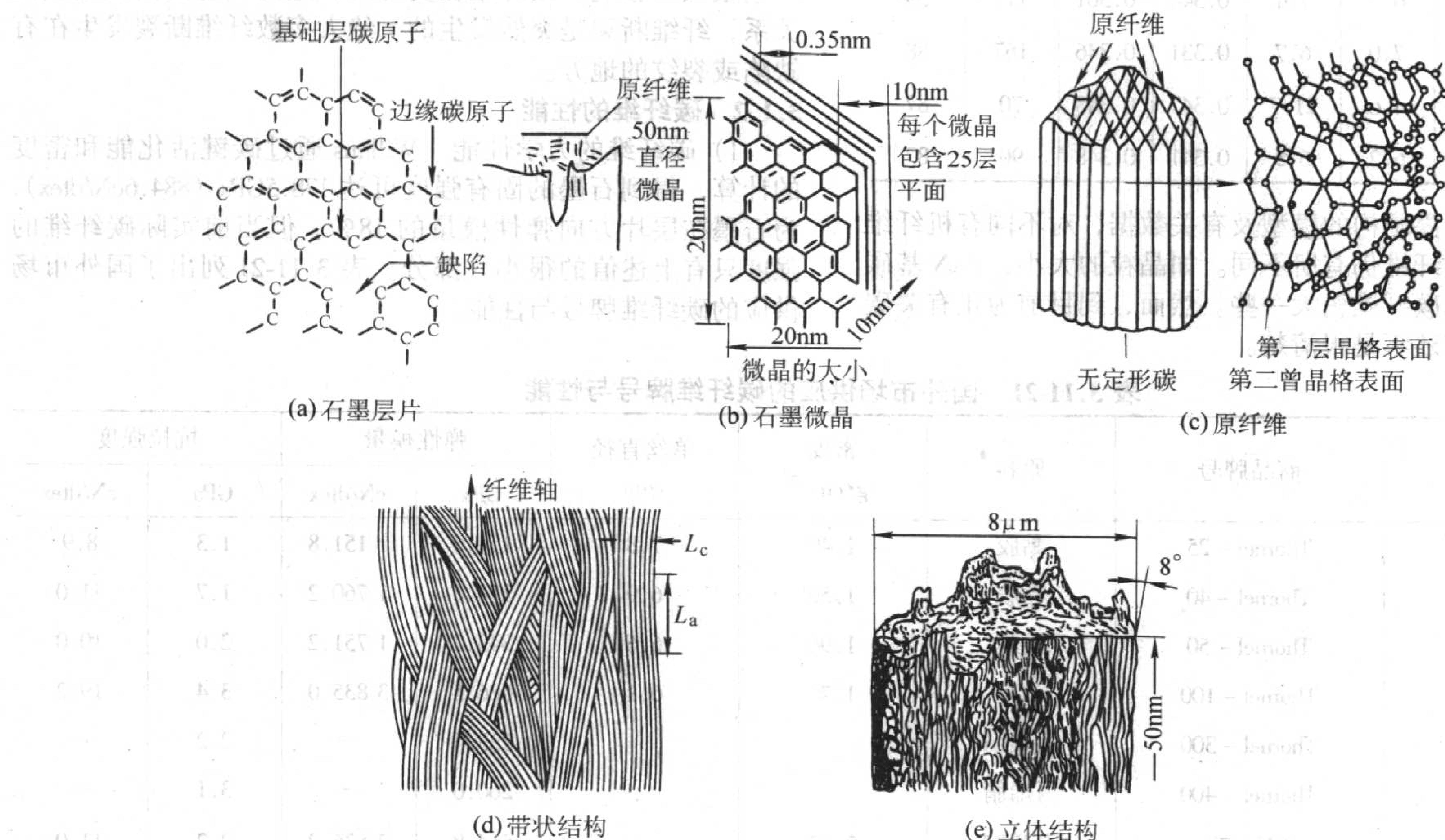


图3.11-32　碳纤维的乱层石墨结构示意图

右，长度为数百纳米，这是纤维的三级结构单元［见图3.11-32（c）～（e）］。最后由原纤维组成碳纤维的单丝，直径一般为6～8 μm。

原纤维并不像图3.11-32c所示的那样笔直，而是由呈弯曲、褶皱、彼此交叉的许多条带组成。在这些条带结构中，存在着针形孔隙，其宽度为1.6～1.8 nm，长度可达数十纳米。这些孔隙大多沿纤维轴向平行排列，如图3.11-32d所示，L_c为晶体厚度，L_a为晶体直径。

在碳纤维结构中的石墨微晶与纤维轴构成一定的夹角，称为取向角，这个角的大小影响纤维模量的高低。如聚丙烯腈基碳纤维的d为0.337 nm，取向角为8°。高模量碳纤维的立体结构示意图如图3.11-32e所示。

以上描述的碳纤维乱层石墨结构是通过观察结果概括出来的。研究黏胶纤维的处理时发现，碳纤维中细长孔隙的直径经过900℃处理后为0.6 nm，经过2 900℃处理后增加到2 nm。还观察到孔隙间隔与碳结晶在厚度方向上基本一致，孔隙的长轴方向和碳结晶的方向都与纤维轴方向一致。随着炭化过程中热处理温度及张力的增加，孔隙和结晶的取向性都提高了，最后逐渐形成起皱结构。研究聚丙烯腈基碳纤维结构的有关数据如下。

乱层结构直径　约50 nm
晶体厚度（L_c）　约10 nm
晶体直径（L_a）　约20 nm
面间距（d）　约0.339 nm
孔隙率　8%

通过电子衍射和X射线研究碳纤维的表面特征结构，所得数据见表3.11-20。由表3.11-20可知，所得碳纤维的面间距比石墨的面间距（0.335 4 nm）大，但其原因尚不清楚。

表3.11-20　碳纤维及其表面电子衍射和X射线特征数据

碳纤维型号	结晶取向 Z/（°）		面间距 d/nm		结晶大小	
	表面	本体	表面	本体	表面	本体
Themel－25	14.4	18.0	0.344	0.347	62	41
Themel－50	6.2	7.4	0.344	0.361	111	59
Great labesc	7.0	6.7	0.331	0.346	167	88
Acrilan	4.6	11.7	0.347	0.348	70	87
Vlorg anaites Ⅰ型	6.2	6.8	0.341	0.348	90	87

关于乱层石墨结构的模型及有关数据，对不同有机纤维炭化后制造的碳纤维仍有所不同。如晶粒的大小，PAN基碳纤维要比黏胶基碳纤维稍大一些。然而，到目前为止有关碳纤维结构的细节还不是很清楚。

通过在等离子体中用腐蚀方法研究碳纤维的结构发现，微晶在整个纤维中是不均匀的。观察PAN基碳纤维腐蚀后的微观结构发现，纤维由皮层和芯子两部分组成，如图3.11-33所示，中间是连续的过渡区。沿直径测量，皮层占14%，芯子占39%。皮层的微晶较大，排列较整齐有序。由皮层到芯子，微晶减小，排列逐渐紊乱，结构不均匀性越来越显著。这种不均匀的结构称为碳纤维的皮芯结构。在复合材料界面破坏的研究工作中发现，当复合材料破坏时，如黏附强度大于纤维的内聚强度，则有碳纤维剥离破坏，即皮层与芯子面的破坏。



图3.11-33　PAN基碳纤维的皮-芯结构

影响碳纤维强度的重要因素是纤维中的缺陷。碳纤维中的缺陷主要来自两方面，一方面是原丝带来的缺陷；另一方面是炭化过程中产生的缺陷。

用电子显微镜对PAN基碳纤维结构进行研究的结果表明，它们是高倍拉伸的、沿轴向择优取向的原纤维和空穴构成的高度有序织态结构。纤维的横截面断口呈现典型的“轴向劈开断裂”特征。此外，还能看到在PAN基碳纤维上存在异形、直径大小不均、表面污染、内部杂质、外来杂质、织态结构不均、各种裂缝、空穴、气泡等。原丝带来的缺陷在炭化过程中可能消失一小部分，而大部分将保留下来，变成碳纤维的缺陷。同时，在炭化过程中，由于大量元素以及各种气体（如CO_2、CO、H_2O、NH_3、H_2、HCN、N_2）的形成逸出，使纤维表面和内部形成许多空穴和缺陷。特别是某一阶段放出气体过于剧烈时，纤维表面和内部生成的空穴和缺陷更为严重。这些空穴和缺陷的存在，将对碳纤维的强度产生很大的影响。碳纤维在受力时，应力－应变曲线是线性关系，纤维断裂是突然发生的。绝大多数纤维断裂发生在有缺陷或裂纹的地方。

3.1.2　碳纤维的性能

1）碳纤维的力学性能　Willans通过碳键活化能和密度的计算，得到石墨的固有强度可达178.5GPa（884.6cN/dtex），为石墨在层片方向弹性模量的18%。但当前实际碳纤维的强度只有上述值的很小一部分。表3.11-21列出了国外市场供应的碳纤维牌号与性能。

表3.11-21　国外市场供应的碳纤维牌号与性能

制造厂	商品牌号	原料	密度/g·cm^{-3}	单丝直径/μm	弹性模量		抗拉强度	
					GPa	cN/dtex	GPa	cN/dtex
美国联合碳公司	Thornel－25	黏胶	1.49	7.8	171.6	1 151.8	1.3	8.9
	Thornel－40	黏胶	1.56	6.9	274.6	1 760.2	1.7	11.0
	Thornel－50	黏胶	1.96	6.6	343.2	1 751.2	2.0	10.0
	Thornel－100	黏胶	1.79	6.1	686.5	3 835.0	3.4	19.2
	Thornel－300	丙烯腈			233.4	—	2.2	—
	Thornel－400	丙烯腈			260.0	—	3.1	—
美国塞兰尼公司	GV－70	丙烯腈	2.03	—	514.8	2 536.2	2.2	11.0
美国赫尔克里士公司	Magnamite－A	丙烯腈	1.80	—	233.4	1 296.7	2.7	15.3

续表 3.11-21

制造厂	商品牌号	原料	密度 /g·cm^{-3}	单丝直径 /μm	弹性模量		抗拉强度	
					GPa	cN/dtex	GPa	cN/dtex
美国汤姆森公司	HMG - 40	黏胶	1.70	—	274.6	1 615.2	1.7	9.5
	HMG - 50	黏胶	1.71	—	347.2	2 030.1	2.1	12.0
美国蒙桑次公司	Fibrally - 300	丙烯腈	1.80	6.1	411.9	2 288.2	2.2	12.0
	Fortatil 长纤维	丙烯腈	1.97	—	205.9 ~ 411.9	1 045.4 ~ 2 090.1	0.9 ~ 1.9	4.5 ~ 9.4
	Fortatil 短纤维	丙烯腈	1.88	—	360.9	2 086.0	2.2	11.6
英国考陶尔德公司	Grafil - A	丙烯腈	1.73	9.1	107.1	1 139.4	2.1	11.9
	Grafil - HT	丙烯腈	1.74	8.6	247.1	1 420.3	2.2	12.6
	Grafil - HM	丙烯腈	1.90	8.3	363.8	1 914.9	2.0	10.5
英国摩根尼特公司	Modmor - Ⅰ	丙烯腈	1.99	7.5	377.6 ~ 446.2	1 897.3 ~ 2 242.2	1.4 ~ 2.1	6.9 ~ 10.3
	Modmor - Ⅱ	丙烯腈	1.74	8.0	240.3 ~ 309.0	1 380.8 ~ 1 775.3	2.4 ~ 3.1	13.8 ~ 17.8
英国皇家航空研究院（RAE）	RAE - Ⅰ	丙烯腈	1.99	8.3	377.6 ~ 446.2	1 897.3 ~ 2 242.2	1.4 ~ 2.1	6.9 ~ 10.3
	RAE - Ⅱ	丙烯腈	1.74	8.6	235.4 ~ 304.0	1 352.6 ~ 1 747.2	2.4 ~ 3.1	13.8 ~ 17.8
法国卡博洛艺公司	Riglos - AC	丙烯腈			166.7	—	2.0	—
	Riglos - AG	丙烯腈			264.8	—	0.9	—
日本东海电机公司（TDK）	サ　モロソ - S	丙烯腈		13 ~ 16	343.2 ~ 617.8	—	1.4 ~ 2.1	—
	高模量实验品	丙烯腈			755.1	755.1	2.3	—
	高强度实验品	丙烯腈			304.0	304.0	3.9	—
日本碳公司（NCR）	カ　ボロソZ_1	丙烯腈	1.90	6.0	131.4	691.6	0.7	3.6
	カ　ボロソZ_2	丙烯腈	1.80	6.5	117.7	653.8	1.2	6.5
日本东丽公司	トレオM40A	丙烯腈	1.95	7	343.2 ~ 372.7	1 760.2 ~ 1 911.0	2.0 ~ 2.5	10.1 ~ 12.6
	トレオT300A	丙烯腈	1.77	7	255.0 ~ 274.6	1 440.5 ~ 1 551.3	2.5 ~ 2.9	13.9 ~ 16.6
日本吴羽化学公司	试验品	石油沥青	1.89	6	446.2	2 360.9	3.4	18.2
	KGF - 200	聚氯乙烯沥青	1.50	7.12	78.5	523.0	1.2	7.8
日本新药公司	カキカボン	木质素	1.60	12 ~ 14	58.8	367.7	2.4 ~ 3.1	13.8 ~ 17.8

根据实际研究，影响碳纤维弹性模量的直接因素是晶粒的取向度，而热处理中的张力是影响取向性的主要因素。碳纤维的弹性模量（E）与材料的固有弹性模量（E_0）、纤维的轴向取向度（α）、结晶厚度（d）、炭化处理的反应速度常数（K）之间可用式（3.11-2）表示：

$$E = E_0\ (1-\alpha)^{-1}\ (1-d)^{-1}K \qquad (3.11\text{-}2)$$

由上式可知，碳纤维的弹性模量 E 除是材料固有属性 E_0 的函数以外，它还是微晶沿纤维轴向取向度的函数。微晶取向度越高，纤维的弹性模量越大。

对于 PAN 基碳纤维来说，弹性模量 E 随热处理温度的升高而增大。这是由于在热处理过程中，不仅晶体厚度 L_c 和晶体直径 L_a 增大，而且纤维轴的择优排列更为整齐，使面间距 d 和结晶取向 Z 减小，导致弹性模量增大。

对于强度来说，情况要复杂一些。一般是随着热处理温度的升高，强度出现一个峰值。在峰值以前，强度随热处理温度的升高而增加，这是由于在这一温度范围内碳化反应主要是分子内的环化和分子间的交联反应，特别是微晶之间或原丝之间交联键的形成对强度的贡献较大，使强度提高；另外随着热处理温度的升高，使碳-碳键的堆积密度增大，单位面积内所含有的碳键数增加，使强度提高。达到峰值以后，随热处理温度的升高，强度逐渐下降。这是由于热处理温度继续升高，微晶的 L_c 和 L_a 随之增大，见表 3.11-22。由表 3.11-22 可知，随热处理温度的升高，L_c 和 L_a 均增加，即随着温度的升高微晶增大，而强度减小；相反微晶越小，纤维强度越高。这是因为微晶变小可使裂纹长度减小，减缓了微晶因各向异性而在晶界处产生的残余应力，消除和缓

表 3.11-22　PAN 基碳纤维的微晶大小与热处理温度的关系

热处理温度/℃	微晶直径 L_a/nm	微晶厚度 L_c/nm
1 000	3.9	1.4
1 500	5.6	2.2
2 500	11.0	6.4
3 000	20.0	8.6

和了产生裂纹的驱动力；晶面两侧的微晶排列和取向不同，裂纹在穿过晶界继续扩展时要改变方向，消耗较多的能量；微晶变小使晶界面积增大，塑性变形能增大，使裂纹在失稳扩展中消耗的能量较多。微晶越小，位错越不易长距离移动，且使层间剪切变得困难。

对于碳纤维来说，裂纹是制约其强度的主要因素之一。格里菲斯（Griffith）从能量平衡的观点出发，认为裂纹传播所释放出的能量与形成新表面能必须相平衡，并把裂纹大小 C 与抗拉强度 σ_b 关联起来，提出了经典而又著名的格里菲斯经验式：

$$\sigma_t=\sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi C}} \tag{3.11-3}$$

式中，E 为弹性模量；γ_s 为表面能。显然，抗拉强度随着裂纹的增大而减小。

对于金属材料来说，抗拉强度与微晶尺寸的平方根成反比。Knibbs 认为，对于石墨材料来说，抗拉强度与石墨微晶的大小也有类似的关系，即

$$\sigma_t=\sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi d_m}} \tag{3.11-4}$$

式中，d_m 为最大微晶直径。

Rose 认为，裂纹长度 C 相当于碳纤维的微晶厚度 L_c 或直径 L_a。因此格里菲斯经验式可写为：

$$\sigma_t=\sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi L_c}} \tag{3.11-5}$$

如果表面能 γ 为一定值，显然可以认为碳纤维的抗拉强度随着微晶的增大而下降。

影响碳纤维强度的因素还有微晶结构的不均匀性、热处理过程中膨胀的各向异性、条带的弹性解皱和交联键的断裂等。

在各种晶系中除立方晶系以外，大多数晶系都呈现出热膨胀的各向异性，尤其是居于六方晶系和菱面体晶系的石墨层状结构，各向异性更为显著。因此，在制造碳纤维的冷却过程中，微晶的纵向线膨胀系数大于横向，限制了径向收缩，产生径向拉应力，导致裂纹的产生。另外碳纤维的皮层和芯子的热膨胀也不相同，也能产生热应力，使强度下降。

在热处理过程中，碳纤维原皱褶的弯曲条带被弹性解皱，弯曲部分被拉直，原纤维之间有较大的重排，因而使模量得到提高。同时，由于条带增厚，仍处于弯曲部分的凹处造成应力集中，致使强度下降。另外，在高温处理的牵伸过程中，相邻原纤维之间的交联键易被拉断，纤维发生劈裂，也是强度下降的原因。

造成强度下降的原因还有热处理过程中碳的反应、分解产物、杂质、气体的逸出及磨损等。

$$\sigma_t=K\left[(1-\alpha)\sqrt{d}\right]^{-1} \tag{3.11-6}$$

式（3.11-6）表明，除取向度以外，反应速度常数对碳纤维的强度也有重要的影响，而该常数主要取决于反应温度，升高反应温度可以提高反应速率。在升高温度的同时提高牵伸率，则可提高纤维强度。

碳纤维的应力-应变曲线为一直线，纤维在断裂前是弹性体，断裂是在瞬间开始和完成的。高模量碳纤维的最大伸长率为0.35%，高强度碳纤维为1%，碳纤维的弹性回复率为100%。

缺陷在碳纤维内是随机分布的。纤维长度增长，不仅包含裂纹数目增多，而且包含大裂纹、大空穴的概率也增大，因此导致纤维强度下降；同时碳纤维的直径越粗，由于缺陷的存在，不仅承载的有效面积减小，而且易造成应力集中，导致纤维强度下降。强度随试样长度和直径的变化称为“体积效应”或“尺寸效应”。

2）碳纤维的物理性能　碳纤维的密度在1.5 ~ 2.0 g/cm³之间，这除与原丝结构有关以外，主要取决于炭化处理的温度。一般经过高温（3 000℃）石墨化处理，密度可达2.0 g/cm³。

碳纤维的线膨胀系数与其他类型纤维不同，它具有各向异性的特点。平行于纤维方向为负值（-0.90×10^{-6} ~ $-0.72\times10^{-6}K^{-1}$），而垂直于纤维方向为正值（$22\times10^{-6}K^{-1}$ ~ 32×10^{-6}）。

碳纤维的比热容一般为0.712kJ/（kg·K)。热导率随温度升高而下降。

碳纤维的比电阻与纤维的类型有关，在25℃时，高模量纤维为775 μΩ·cm，高强度碳纤维为1 500 μΩ·cm。碳纤维的电动势为正值，而铝合金的电动势为负值。因此当碳纤维复合材料与铝合金组合应用时会发生化学腐蚀。

3）碳纤维的化学性能　碳纤维的化学性能与碳很相似，它除能被强氧化剂氧化以外，对一般酸碱都是惰性的。在空气中，温度高于400℃时则出现明显的氧化，生成 CO 和 CO_2。在不接触空气或氧化气氛时，碳纤维具有突出的耐热性能，与其他材料相比，碳纤维在温度高于1 500℃时强度才开始下降，而其他材料包括 Al_2O_3 晶须性能强度早已大大下降。另外碳纤维还具有良好的耐低温性能，如在液氮温度下也不脆化；它还具有耐油、抗放射、抗辐射、吸收有毒气体和减速中子等特性。

3.2 碳纤维的品种

碳纤维的分类，按习惯大致有以下三种方法。

1）按原料分类　聚丙腈基碳纤维；沥青基碳纤维（各向同性、各向异性、中间相）；纤维素基（人造丝基）碳纤维。

2）按照制造条件和方法分类　碳纤维（碳化温度在800 ~ 1 600℃时得到的碳纤维）；石墨纤维（碳化温度在2 000 ~ 3 000℃得到的碳纤维）；活性碳纤维；气相生长碳纤维。

3）按性能分类　高性能碳纤维：包括高强度碳纤维、高模量碳纤维、中模量碳纤维等；低性能碳纤维：包括耐火纤维、碳质纤维、石墨纤维等。碳纤维的性能见表3.11-23。

表3.11-23　碳纤维的性能

分类	抗拉强度		弹性模量		直径/μm	密度/g·cm⁻³
	GPa	cN/dtex	GPa	cN/dtex		
高强度碳纤维	2.94	17.2	196	1 126.4	6	1.74
高模量碳纤维	2.74	16.0	225	1 285.7	7	1.75
中模量碳纤维	1.96	11.2	372	2 089.9	5	1.78
耐火纤维	0.26	1.8	392	2 613.3	11	1.50
碳质纤维	1.18	7.1	470	2 764.7	9	1.70
石墨纤维	0.98	5.6	98	544.4	8	1.80

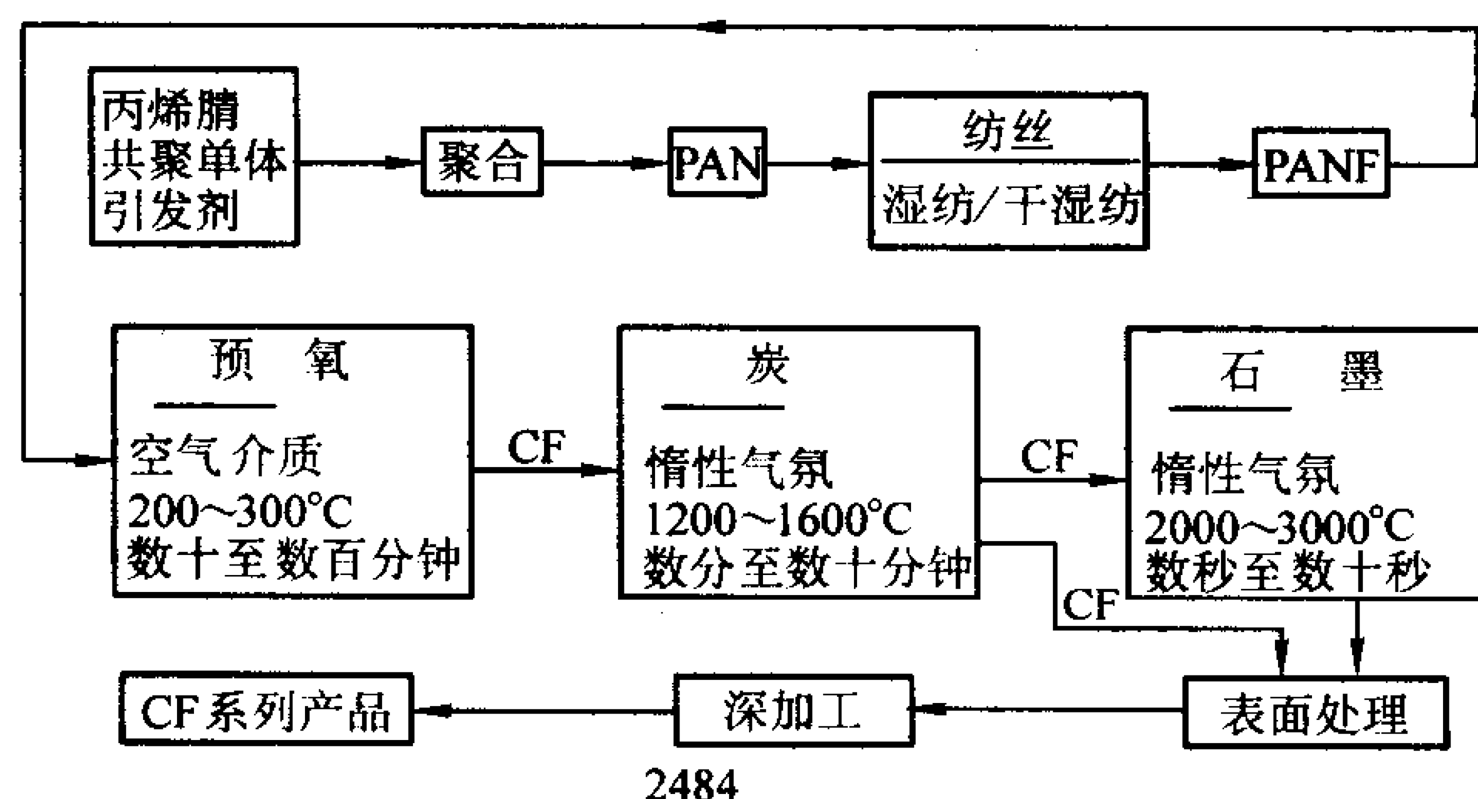
3.2.1 聚丙烯腈基碳纤维

（1）聚丙烯腈基碳纤维的生产工艺

由聚丙烯腈纤维制取碳纤维及其系列产品的工艺流程如图3.11-34所示。

从上述基本工艺流程图中可以看出，碳纤维制造过程中最重要的环节有：聚丙烯腈原丝的制备；原丝的预氧化；预氧丝的炭化或进一步石墨化；碳纤维的后处理。

1）聚丙烯腈原丝的制备　在碳纤维的生产过程中所用的原料——聚丙烯腈原丝是影响碳纤维质量的关键因素之一。



2484

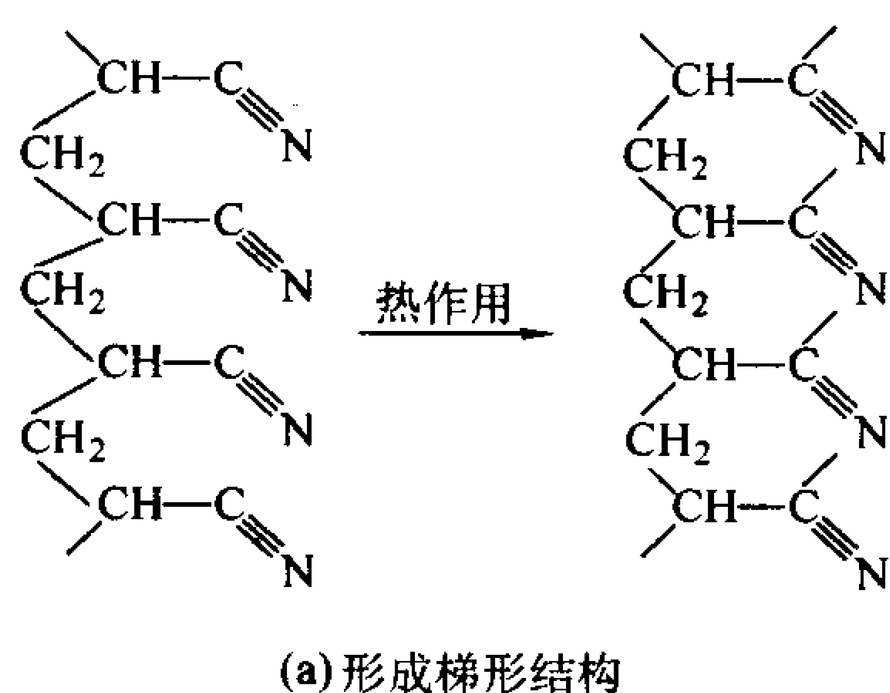
图 3.11-34 聚丙烯腈基碳纤维的制备工艺流程图

因此希望原丝强度要高，热转化性能要好，杂质要少，缺陷要少，线密度要均匀。

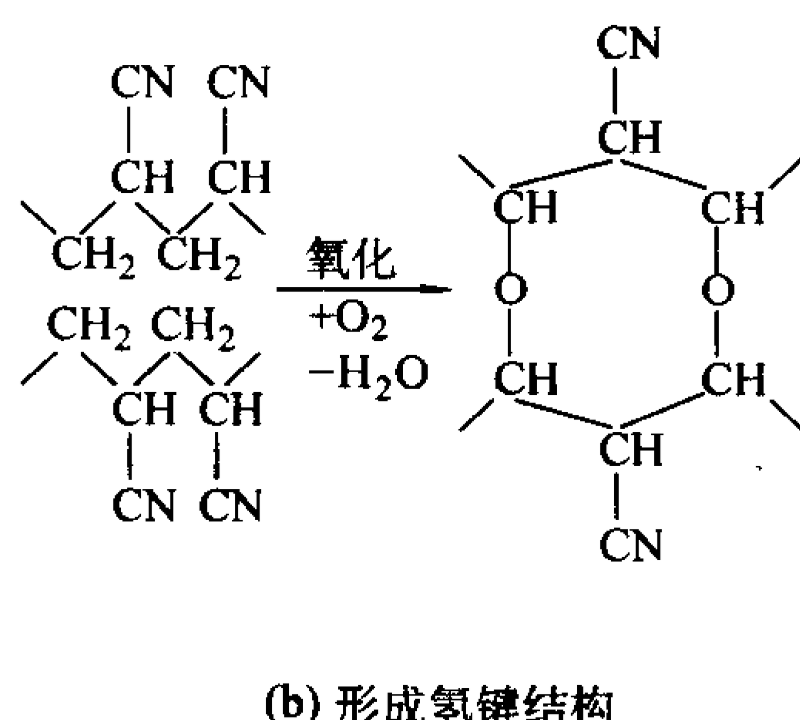
聚丙烯腈纤维由丙烯腈单体在引发剂作用下聚合纺丝而成。用作碳纤维原丝的聚丙烯腈纤维通常在聚合时加入少量的共聚单体，其目的是使原丝预氧化时既能加速链状大分子的环化，又能缓和纤维化学反应的激烈程度，使反应易于控制，还可以大大提高预氧化及炭化的速度。

制备碳纤维用的 PAN 纤维纺丝工艺，一般采用湿法或干湿法纺丝，而不采用干法纺丝。主要是因为干法生产的纤维中的溶剂不易洗净，残留溶剂会大大影响所得碳纤维的质量。

2）原丝的预氧化 由于聚丙烯腈的玻璃化温度在 100℃以下，它在分解前会软化熔融，因而不能直接在惰性气体中进行炭化。先在空气中进行预氧化处理，使 PAN 的结构转化为稳定的梯形六元结构，就不易熔融，如图 3.11-35a 所示。当在空气或真空中加热到 300℃以上时将发生化学反应，结果有 HCN、NH_3 及其他挥发物放出，由于—CN 的活性，使分子间形成化学键。另外若有足够长的时间，将产生纤维吸氧作用而形成 PAN 纤维分子间的化学键合，如图 3.11-35b 所示。



(a) 形成梯形结构



(b) 形成氢键结构

图 3.11-35 PAN 分子结构加热时的变化

预氧化过程中，纤维颜色由白逐渐变黄，经过棕褐色阶段，最后变成黑色。颜色的变化是预氧化过程的重要现象。预氧化过程中纤维内部发生了一系列复杂的化学反应包括环化反应、脱氢反应、氧化反应等，使 PAN 纤维原来的取向被破坏，导致纤维大量收缩。在预氧化过程中施加张力，限制收缩，能使环化结构在较高温度下择优取向，显著地提高碳纤维的模量。

3）预氧丝的炭化或进一步石墨化 预氧化后的炭化处理阶段是碳纤维形成的主要阶段。预氧丝在惰性气体保护下，在 800～1 900℃之间发生炭化反应。纤维中的非碳原子如 N、H、O 等元素被裂解出去，预氧化时形成的梯形大分子发生交联，转变成稠环状结构。纤维中的碳含量从 60%左右提高到 92%以上，形成一种由梯形六元环连接而成的乱层石墨片结构。

炭化过程中，低温时（600℃以下），氢主要以 H_2O、NH_3、HCN 和 CH_4 的形式从纤维中分离出来，氮主要以 HCN、NH_3 的形式从纤维中分离出来。高温时（600℃以上），氢主要以 CH_4 和分子态氢分离出来，氮主要以 HCN 和氮气的形式分离出来。氧在 700℃时以 H_2O、CO_2 和 CO 的形式分离出来。这些热解产物的瞬间排除是炭化时的技术关键所在。这些热解产物如不及时排出，黏附在纤维上会造成纤维表面缺陷，甚至造成纤维断裂。所以，一般采用减压方式进行炭化，纤维内部的热分解物在压力差和浓度差的作用下可以达到瞬时排出的目的。

同样，炭化时纤维会发生物理收缩和化学收缩。因此，要得到优质碳纤维，炭化时也必须加适量的张力进行拉伸。

为了获得更高模量的碳纤维，可将碳纤维放入 2 500～3 000℃的高温下进行石墨化处理，以得到碳含量在 99%以上的石墨碳纤维。

为防止氧化，石墨化处理是在高温密闭装置中进行的，所用的保护气体为氩气或氦气，不能使用氮气，因为氮气在 2 000℃以上可与碳反应生成氰。石墨化处理过程中，结构不断得到完善，非碳原子几乎全部排除，C—C 键重新排列，层平面内的芳环数增加，结晶碳的比例增多，纤维取向度增大，纤维内部由紊乱分布的乱层石墨结构转变为类似石墨的层状结晶结构。

4）碳纤维的后处理 碳纤维的主要用途是用作复合材料的增强材料。因此，在制备碳纤维工艺流程中设置碳纤维表面处理工序和上浆工序，对增加纤维与基体树脂材料之间的粘接力，提高复合材料的层间抗剪强度十分重要。表面处理工序主要是使碳纤维表面增加含氧官能团和粗糙度，从而增加纤维和基体之间的粘接力。上浆工序是使碳纤维在保护胶中浸胶，以避免碳纤维起毛损伤。

（2）聚丙烯腈基碳纤维的发展

在黏胶基、沥青基和聚丙烯腈基三大类碳纤维中，聚丙烯腈基碳纤维的综合性能最好，发展最快，产量最高，约占上述三大类碳纤维产量的 90%以上。

PAN 基碳纤维最早是在 1959 年由日本的进藤昭男研制成功，1963 年英国皇家航空研究中心在 PAN 纤维热稳定化过程中施加张力牵伸，使 PAN 基碳纤维的制备实现工业化，其工艺流程沿用至今。世界上 PAN 基碳纤维的生产，在 20 世纪 60 年代起步，经过 70～80 年代的稳定，90 年代的飞速发展，到 21 世纪初已基本成熟，现分化为以日本为代表的小丝束碳纤维和以美国为代表的大丝束碳纤维两大类。表 3.11-24 列出了 1996～2002 年世界 PAN 基碳纤维的生产厂家及其生产能力。

由表 3.11-24 可知，世界 PAN 基碳纤维约 3/4 的生产能力是小丝束碳纤维，而大丝束碳纤维只占据 1/4。在小丝束

表 3.11-24　1996～2002年世界PAN基碳纤维的主要生产厂家及其生产能力

分类	制造商	生产能力/t·a^{-1}						
		1996年	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年	2002年
小丝束碳纤维	东丽（Toray）	2 880	2 880	4 680	7 245	7 245	7 245	7 245
	东邦（Toho）	3 690	3 690	5 265	5 535	5 535	5 535	5 535
	三菱（Mrc）	1 890	1 890	3 375	3 375	3 375	3 375	4 680
	赫克塞尔（Hexcel）	1 665	1 980	1 980	1 980	1 980	1 980	1 980
	阿莫科（Amoco）	1 350	1 800	1 800	1 800	1 800	1 890	1 890
	台湾塑胶公司	270	765	765	1 755	1 755	1 755	1 755
	其他	45	45	45	45	45	45	45
	共计	11 745	13 005	17 865	21 735	21 735	21 825	23 130
大丝束碳纤维	福塔菲尔（Fortafil）	1 125	2 070	3 465	3 465	3 465	3 465	3 465
	卓尔泰克（Zoltek）	450	900	1 350	1 800	1 800	1 800	1 800
	阿尔迪拉（Aldila）	0	585	990	990	990	990	990
	爱斯奇爱尔（Sgl）	765	900	1 890	1 890	1 890	1 890	1 890
	共计	2 340	4 455	7 695	8 145	8 145	8 145	8 145
	总计	14 085	17 460	25 560	29 835	29 835	29 970	31 230

碳纤维的生产中，生产能力最高的是日本东丽公司，其次是日本东邦公司和三菱公司，这三家公司的小丝束碳纤维的生产能力约占世界小丝束碳纤维生产能力的3/4，基本控制了世界小丝束碳纤维的生产。而世界大丝束碳纤维的生产主要由福塔菲尔、卓尔泰克、阿尔迪拉和爱斯奇爱尔四家公司垄断。世界PAN基碳纤维在20世纪90年代中、末期有过一段较大的发展期，从90年代末至今则处于停滞不前。

大丝束碳纤维一般是指每束根数等于或大于46 000～48 000根的碳纤维，大丝束碳纤维的生产对原丝要求较低，产品成本低，性能价格比高，适合于一般民用工业领域，因而大丝束碳纤维曾获得过飞速发展（见表3.11-24）。小丝束碳纤维一般是指每束1 000根、3 000根、6 000根、12 000根以及24 000根的碳纤维，小丝束碳纤维的生产追求高性能化，代表世界碳纤维发展的先进水平。日本东丽公司在世界高性能碳纤维研究发展中处于领先地位，该公司的碳纤维产品T1000是目前世界上强度最高的碳纤维。日本东丽公司碳纤维的规格和性能见表3.11-25。

表 3.11-25　日本东丽公司碳纤维的规格和性能

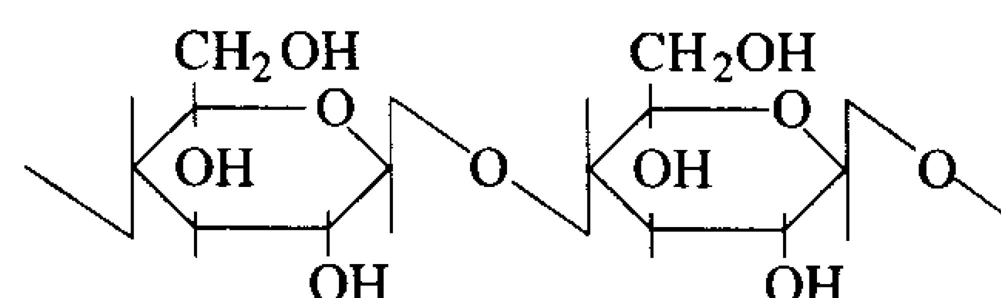
碳纤维牌号	单丝/根	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	纤度/dtex	密度/g·cm^{-3}
T300	1 000	3.52	230	1.5	660	1.76
	3 000				1 980	
	6 000				3 960	
	12 000				8 000	
	3 000				1 980	
T300J	6 000	4.21	230	1.8	1 980	1.78
	12 000				8 000	
T400H	3 000	4.41	250	1.8	1 980	1.80
	6 000				3 960	
T600S	24 000	4.12	230	1.9	17 000	1.79
	6 000				4 000	

续表 3.11-25

碳纤维牌号	单丝/根	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	纤度/dtex	密度/g·cm^{-3}
T700S	12 000	4.90	230	2.1	8 000	1.80
	24 000				16 500	
T700G	12 000	4.90	240	2.0	8 000	1.78
	24 000				16 500	
T800H	6 000	5.49	294	1.9	2 230	1.81
	12 000				4 450	
T1000G	12 000	6.37	294	2.2	4 850	1.80
M30S	18 000	5.49	294	1.9	7 600	1.73
M30G	18 000	5.10	294	1.7	7 600	1.73
M35J	6 000	4.70	343	1.4	2 250	1.75
	12 000				4 500	
M40J	6 000	4.41	377	1.2	2 250	1.77
	12 000				4 450	
M40	1 000	2.74	392	0.7	610	1.81
	3 000				1 820	
	6 000				3 640	

3.2.2　纤维素（黏胶）基碳纤维

纤维素是葡萄糖残基连接的线型天然化合物，其结构单元为：



由分子结构式可知，纤维素含有大量氢、氧原子，因此在炭化时理论收率只有55%，实际炭化率低至10%～30%。

最早用天然纤维，如棉纤维经热分解得到碳纤维。黏胶纤维是再生纤维素纤维，在 20 世纪 50 年代末就被用来制取碳纤维，是工业上最早作为碳纤维原丝使用的化学纤维。

1）黏胶基碳纤维的制备　黏胶基碳纤维的制造工艺流程如图 3.11-36 所示。

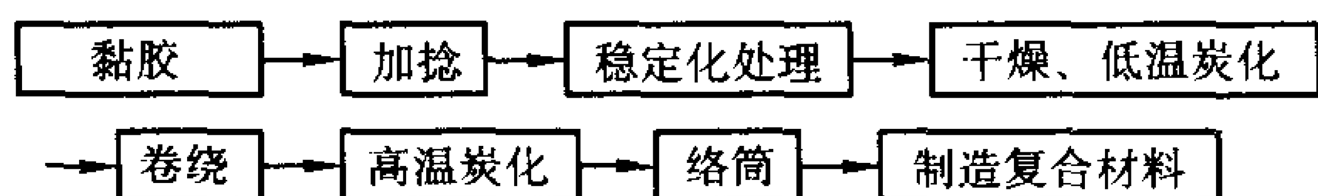


图 3.11-36　黏胶基碳纤维的制造工艺流程图

黏胶基原丝有专门的质量控制指标，一般要求性质均匀，含杂量少，将原丝加捻，并把原有的油剂洗净。在惰性气氛中进行炭化，黏胶纤维将发生多种反应，放出 H_2O、CO 及 CO_2 等。所以必须进行稳定化处理，加入适当的催化剂，促进反应平稳地进行，可以提高碳纤维的强度 1～2 倍，这时的温度控制在 200～400℃。高温炭化在一个衬有石墨的套管中进行，其温度为 1 400～2 400℃，获得碳含量为 90%～99%的碳纤维。为了保持碳纤维良好的力学性能，高温炭化需在一定张力下进行，有时还要对碳纤维进行石墨化处理，可得到超高模量的碳纤维。

由黏胶纤维制取高模量碳纤维主要包括四个重要阶段：开始阶段是黏胶纤维中物理吸附水的解脱；第二阶段是纤维素葡萄糖残基发生分子内的化学反应，消除羟基—OH，形成 C═C 键，释放 H_2O 及 CO；第三阶段是残基的糖苷环发生热裂解，在高于 240℃的温度下，纤维素环基彻底破裂；第四阶段是在高温下发生芳构化，使残留的碳形成石墨样层状结构，如果在张力作用下进行石墨化处理，能提高层面的取向，从而提高碳纤维的强度和模量。

黏胶基碳纤维的生产在美国和俄罗斯有一定的发展，特别是在军工生产和航天飞行器中具有特殊的应用价值，例如太空飞行器重返大气层时外层的耐烧蚀材料。用黏胶基碳纤维作为外层的增强材料具有更多的优越性。但是从总的发展趋势看，由于黏胶纤维的炭化收率低，热解时化学反应复杂，加工过程比较长，能耗较多等原因，黏胶基碳纤维未能得到更大的发展，目前有被聚丙烯腈基碳纤维取代的趋势。

2）黏胶基碳纤维的发展　在 20 世纪 50 年代初，随着航天航空和军事工业的迅猛发展，人们寻求新的耐烧蚀材料、防热材料和结构材料，碳纤维的研制开发又活跃起来。1950 年，美国莱特-帕斯（Wright－Patterson）空军基地开始研制黏胶基碳纤维，1959 年，美国联合炭化物公司（UCC）研制成功第一个商品化碳纤维 Thornel－25，并在 1967 年第八次国际炭素会议上发表了生产高性能黏胶基碳纤维的方法。在这一阶段是黏胶基碳纤维研究与生产的鼎盛时期。但是，由于生产黏胶基碳纤维的工艺苛刻、炭化收率低和产品的综合性能指标欠佳等原因，已逐步萎缩。不过，由于它的密度比较小、碱金属含量低、晶体无序排列和热导率小以及耐烧蚀等独特性能，并且作为航空飞行器外层耐烧蚀材料燃烧时产生的钠光弱，雷达不易发现，因此，在军事工业方面还保留少量的生产。目前世界上仍保留有 100～300 t/a 的生产能力，主要用于航天和战略武器的防热和耐烧蚀材料。

在国内，东华大学率先开展了黏胶基碳纤维的研制工作，并于 1993 年开始立项进行“年产 300 kg 黏胶基碳纤维扩试线”研究，采用国产原料，在自行设计、制造的生产线上，采用混合催化体系、空气介质中低温处理、连续纯化、两段排焦等具有我国特色的工艺技术，研制成功了能满足航天部门要求的黏胶基碳纤维，填补了国内空白，产品质量已达到或接近美、俄两国产品的性能指标，于 1997 年底通过了阶段鉴定，并于 1998 年将其成果无偿转让给中国科学院山西煤化所，由该所放大成吨级的生产线。

3.2.3　活性碳纤维

1）活性碳纤维的制造　目前用于制造活性碳纤维（ACF）的原料主要有纤维素系、聚丙烯腈系、酚醛系、沥青系、聚乙烯醇系、人造丝和木质系等，商品化的主要是前四种，它们的主要优缺点见表 3.11-26。由于原料不同，生产工艺流程也有所不同。综合考察各种原料纤维的活性碳纤维制备工艺，活性碳纤维整个制备工艺流程如图 3.11-37 所示。

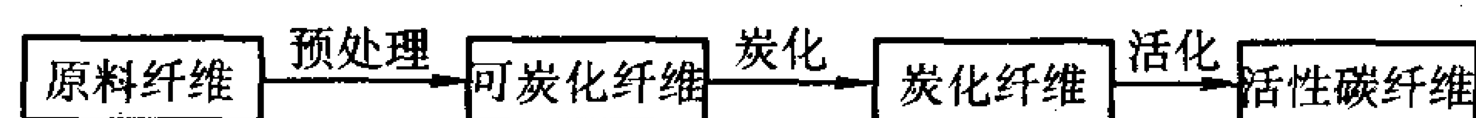


图 3.11-37　活性碳纤维的制备工艺流程图

在活性碳纤维的制备过程中，活化反应是使活性碳纤维生成丰富孔洞的主要过程，通常采用气体活化法。碳纤维在高温条件下，用水蒸气、CO_2、空气、烟道气等作为活化气氛使纤维中的无序碳部分氧化蚀刻成孔。最常用的活化气氛是水蒸气，其价格便宜、活化能力强、易控制。可通过改变活化时间、活化温度或活化气氛来调整活性碳纤维孔径的大小。

表 3.11-26　各种商品化活性碳纤维的比较

黏胶基	聚丙烯腈基	酚醛基	沥青基
原料价廉，但收率低、强度低，面密度在1 600 m^2/g 以下，生产工艺较繁复	面密度在 1 500 m^2/g 以下，结构中含有 4%～8%氮，工艺较简单、成熟	原料价廉，收率高，面密度达 3 000 m^2/g，工艺简单	原料价廉，收率高，但强度低，面密度在 1 800 m^2/g 左右，杂质多

2）活性碳纤维的性能特点　多功能活性碳纤维与传统的吸附剂－粒状或粉状活性炭（AC）相比，具有优良的结构与性能特征，各种商品化活性碳纤维与粒状活性炭的性能比较见表 3.11-27。

表 3.11-27　各种商品化活性碳纤维与粒状活性炭的性能比较

AC/ACF	类型	比表面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	纤维直径/μm	纤维强度 /MPa	吸附苯量 /%	亚甲基蓝吸附量 /%
黏胶基 ACF	KF－1000	950～1 050	18～19	60～100	30～35	—
	KF－1500	1 400～1 450	17～18		40～45	—
	KF－1600	1 500～1 550	15～16		53～58	—
PAN 基 ACF	FX－100	500	15		18	55
	FX－200	700	12		23	85
	FX－300	900	10	20～500	32	140

续表 3.11-27

AC/ACF	类型	比表面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	纤维直径/μm	纤维强度 /MPa	吸附苯量 /%	亚甲基蓝吸附量 /%
PAN 基 ACF	FX-400	1 100	8		40	300
	FX-600	1 500	7		50	400
酚醛基 ACF	10	1 000	—		22	0
	15	1 500	—	~400	45	27
	20	2 000	—		60	34
	25	2 500	—		90	38
沥青基 ACF	A10	1 000	17		38	—
	A15	1 500	15	100~250	62	26
	A20	2 000	13		84	33
粒状 AC		900~950	—	—	30~35	—

活性碳纤维直径细、比表面积大、微孔结构发达、孔径小且分布窄、吸附容量大、吸脱速度快、再生容易。它对10^{-9}级的痕量物质吸附特别有效，亦即低浓度下吸附效率高。另外 ACF 制品滤阻、滤损小、强度高、不易粉化、易处理、净化纯度高、杂质少。ACF 对各种有机和无机气体以及水溶液中的有机物和贵重金属离子等具有较大的吸附量和较快的吸附速度，净化效率高。同时，ACF 具有耐碱、耐酸、耐高温、导电和化学稳定性等。最重要的是 ACF 可操作性好，具有普通纤维的物理力学性能，能自由地加工成不同形态的纤维制品（如布、带、毡等)，能与其他功能的纤维复合使用，便于设计出更加小型紧凑的各种吸附和过滤装置，为工程应用和设备简化带来更大的便利。而且 ACF 制品在振动下不会发生装填松动或过紧，克服了活性炭在操作时易形成沟槽或沉降等问题，特别适合吸附和脱附频繁的废水处理和空气净化。

3.3 碳纤维的改性

碳纤维常被作为制备高性能复合材料的增强物质。碳纤维的表面状况与化学基团种类对碳纤维的实际应用，特别是对材料的增强作用影响显著。由于碳纤维具有表面光滑、惰性大、表面能低、缺乏有化学活性的官能团、反应活性低、与树脂基体的粘接性差、能与金属进行有害的化学反应、与金属的界面浸润性欠佳、高温抗氧化性较差等缺点，从而直接影响到复合材料的力学性能，限制了碳纤维高性能的发挥。因此，要对碳纤维进行表面处理或改性。经表面处理后，碳纤维增强材料的力学性能，如层间抗剪强度（ILSS）有了很大提高，因此碳纤维的表面改性研究一直是研究的热点之一。目前国内外围绕碳纤维（包括其制备前驱体）表面改性研究进行得十分活跃。目前使用较多的碳纤维表面处理方法主要有氧化处理，涂覆处理，射线、激光、等离子体处理及其他处理方法等。其中氧化处理又可分为气相氧化、液相氧化、电化学氧化处理；涂覆处理又可分为电化学沉积与化学镀、气相沉积、表面电聚合、溶胶-凝胶法、粒子束喷涂等方法。

3.3.1 氧化处理

1）气相氧化法　使用的氧化剂有空气、氧气、臭氧及CO_2等含氧气体。氧化处理后，碳纤维表面积增大，官能基团增多，可以提高复合材料界面的粘接强度和材料的力学性能。此法按氧化剂不同又分为空气氧化法和臭氧氧化法两种。

空气氧化法是在 Cu 和 Pb 盐催化剂存在下，400℃或500℃用O_2或空气氧化处理碳纤维表面，控制适合条件，使碳纤维表面氧化形成一些活性基团。但此法操作较为困难，稍有不当，纤维强度会遭受严重的损失，因此，此法的开发应用受到局限。

臭氧氧化法是利用O_3的强氧化能力，在气相中直接对 CF 表面进行氧化处理，使其形成含氧活性官能团如—COOH、—COH 等，氧化的条件因素对氧化效果有很大影响。CF 经O_3氧化处理后纤维自身的抗拉强度可提高 11%~13%，表面含氧官能团的浓度约增加 16%~45%，而且此处理方法设备简单，操作方便，处理时间短，效果好，并能与 CF 生产线相匹配，故具有较大的工业开发应用潜力。

2）液相氧化法　液相氧化中使用的氧化剂种类很多，如高锰酸钾、过硫酸铵、$NaClO_3$和H_2SO_4混合溶液、硝酸等。液相氧化的方法较气相氧化法温和，不易使纤维产生过渡的蚀刻和裂解，而且在一定条件下含氧基团数量较气相氧化多，实践中较受欢迎。

硝酸是液相氧化中研究较多的一种氧化剂，经硝酸氧化后，碳纤维表面可产生羧基、羟基和酸性基团，这些基团的量随氧化时间的延长和温度的升高而增多。氧化后的碳纤维表面所含的各种含氧极性基团和沟壑明显增多，有利于提高纤维与基体材料之间的结合力。

3）电化学氧化法　电化学氧化一般是将碳纤维作为阳极置于电解质溶液中，通过改变反应温度、电解质浓度、处理时间和电流密度等条件对碳纤维表面的氧化状况进行控制。同其他氧化处理相同，电化学氧化使纤维表面引入各种功能基团（酯基、羧基、羟基等)，从而改善纤维的浸润、粘敷特性及与基体的键合状况，显著增加碳纤维增强复合材料的力学性能。

电化学氧化的液相条件包括硝酸、硫酸、磷酸、醋酸、碳酸铵、氢氧化钠、硝酸钾等。电化学氧化不仅使碳纤维表面的化学键发生改变，而且使碳纤维的表面形态发生变化，如通过对不同种碳纤维在 1%（质量分数）的硝酸钾溶液中进行电化学氧化，可使纤维表面产生大量的微孔（直径小于 1 nm)。随氧化程度的进行，微孔向纵深发展，并在其上生成更多的极性基团，极性基团和微孔的增加使碳纤维的表面活性得到提高。

3.3.2 涂覆处理

1）电化学沉积与化学镀　电化学沉积技术的应用得益于金属基复合材料的发展。金属由于较高的强度、高韧度、对温度过高或过低相对不敏感，作为复合材料的基体材料，相对于聚合物和陶瓷具有显著的优点。制备聚合物基复合材

料较制备金属基复合材料困难，这是因为制备过程中较高的温度和压力可能造成碳纤维的裂解，采用电化学沉积可使碳纤维表面预先沉积一层所需厚度的金属基体，这样可以部分防止后续处理对纤维的危害，并能提高表面的浸润性，沉积的物质也可以是聚合物。化学镀是利用化学反应，对纤维进行涂覆处理，与电化学沉积相比即使形状复杂，化学镀也能得到均匀镀层，而且边缘和尖角不会额外累积。

2）气相沉积　近年来，采用气相沉积技术对碳纤维进行涂覆处理是碳纤维改性的一个重要方面。沉积的物质有TiN、C/Si合金、C、Al_2O_3、CrC等。经过沉积处理，纤维增强复合材料的性能可以得到大幅度的提高。通过气相沉积技术，可以得到具有不同抗腐蚀、耐磨、抗氧化性的镀层，以满足不同的应用。

3）表面电聚合　表面电聚合技术是近年来发展起来的碳纤维表面改性的一项新技术。在电场的引发作用下使物质单体在碳纤维表面进行聚合反应，生成聚合物涂层，从而引入活性基团使纤维与基体的连接强度大幅度提高。

4）溶胶－凝胶法　这种方法是使碳纤维浸入预先制成的涂层溶液中，然后在惰性气氛下高温焙烧得到碳纤维涂层。研究结果表明，溶胶液的黏度是决定涂层质量的关键，使用凝胶化时间较长（可达数月以上）的溶胶得到的膜层均匀、浸渍效率较高且重现性好。

在碳纤维的表面涂覆改性中，喷涂技术也是其中一大类。它包括粒子束喷涂、火焰喷涂、电弧喷涂等。值得指出的是，采用粒子束喷射技术在碳纤维表面成功地制得厚度为0.5～1.1 nm的钨层，在高热流下，材料表现出高稳定性，制得的复合材料的微观界面在2 800℃高温下才开始改变。

3.3.3 射线、激光、等离子体处理

对碳纤维进行辐射改性是近年来才发展起来的一种有效的处理手段。实践中可采用γ射线、激光、离子束喷射、紫外辐射、等离子体等方法对碳纤维进行处理。通过对碳纤维施加辐射可以在碳纤维表面引入活性基团，改善表面的光洁程度，从而影响碳纤维的表面浸润特性和与基体的粘接性，提高复合材料的性能。离子束技术的兴起源于计算机工业的发展，离子束技术可以方便地给高纯硅掺入杂质原子，作为一种新兴的处理手段，它可以给碳纤维表面引入各种原子以提高纤维表面活性。而且它可以在低温下进行，避免了高温对纤维的损伤，因而具有很大的潜力。

碳纤维的表面改性处理还有其他一些方法，在此不一一列举。

3.4 碳纤维的应用

碳纤维是特种纤维中的主要品种之一。它与人们熟悉的常规纤维不同，不是作为衣着用纤维，而是起取代钢铁、铝合金的作用。碳纤维的主要用途是作为增强材料（如环氧树脂、酚醛树脂、碳、金属及其合金、橡胶、陶瓷）等，经过一定的复合工艺制成一种新型复合材料。

3.4.1 在航天航空上的应用

随着航天、航空高新技术的发展，要求有更高性能的材料来降低质量并提高航天、航空设备的性能。如宇宙飞船每减少1 kg质量，可使推送它的火箭减轻质量500 kg。美国“阿特拉斯”导弹联结器直径为2.13 m、高2.34 m，除口盖采用金属外，其他部位均采用碳纤维复合材料，使质量减轻44%。国外已用碳纤维复合材料制造人造卫星支承构架、液体火箭燃料箱和各种控制设备的存储器；美国实施飞机ACEE计划后，用碳纤维复合材料代替金属，平均减轻质量26%；日、美科学家曾合作制成了使用碳纤维复合材料的全塑飞机AUTEK400，不仅质量、耗油量各减少一半，而且跑道只需360 m；每架美国F－15军用飞机上使用碳纤维/环氧复合材料43 l，而用在F－18中则达900 l；英国某航空公司采用碳纤维生产民航机座椅，比普通铝座椅要轻35%；碳纤维/碳复合材料制成的刹车片已在波音767和空中客车等大型喷气式客机上应用；欧洲动力公司制造的碳纤维增强碳化硅复合材料可在1 700℃的高温下保持20℃时的强度，可用于制造喷气发动机的叶片等高温部件。

3.4.2 在体育用品上的应用

国外碳纤维大量用于体育用品上。碳纤维已用于制作高尔夫球棒、网球拍杆、羽毛球拍、冰球棒、冲浪板、滑雪杖、雪履、自行车、赛艇、赛车、四人皮艇和钓鱼杆等。利用碳纤维复合材料的高比强度、高比模量和阻尼减震等特性，用来制造高尔夫球棒，其特点是击球的初速度快，飞行距离远和落点较准确。我国台湾省生产的高尔夫球棒在国际市场上占有相当的份额，我国内地也有批量生产，产品大部分出口。台湾生产的碳纤维复合材料网球拍，发展迅速，国际市场占有率约为70%。另外，台湾有数十个中小企业生产碳纤维复合材料羽毛球拍，有的已转移到国内生产，每个厂的产量都在百万支以上。

3.4.3 在医疗上的应用

用于制造人造关节、韧带、头壳、牙齿、移植材料和心脏瓣膜等。因为人类骨骼力学数据的范围约是：抗弯强度80～150 MN/m^2、弹性摸量7～200 GN/m^2、扭曲抗剪强度8～15 MN/m^2，而碳/石墨纤维复合材料较易达到这些数据，加之碳材料与生物组织和血液相容性好，同时又无毒、耐磨损、耐疲劳等，这些完全超过了金属材料。国内采用碳纤维进行碳/碳复合增强制成了人工骨，经动物试验表明，该碳素人造骨的钻孔内有新生组织长人，周围有骨痂生成，对机体无损害，不引起抗原体免疫反应，生物适应性良好，对大块骨质缺损植补起到了支架和替代作用，并且其弯曲性能与人骨的弯曲性能相接近。国外已将碳纤维增强材料用在假肢和体内骨骼板上。碳纤维复合材料可用于X光机和CT机，因为碳纤维对X光有很好的透过性，用它制作的X光诊断设备，可采用低电压照射，从而减少了X光对人体的辐射。我国研制的“碳纤维复合材料支撑床板”新型专利产品，是一种用于放射诊断、治疗仪器的碳纤维复合材料支撑床板，对射线吸收少，透过度高，可减少射线辐射能量而获得清晰的造影，减少射线对病人的有害副作用。

3.4.4 在工业上的应用

碳纤维可编织成多种形状用作防腐、耐热、耐磨的高性能密封衬垫，也可充填聚四氟乙烯作为耐腐蚀、耐高温密封衬垫；用于设备和贮罐，如用于天然气贮罐、压力容器等作为加强材料；用于旋转零件，如130万千瓦巨型汽轮发电机的转子护环；由于碳纤维具有弱导电性能，可用作电波吸收材料、电波反射材料等，以及制造电子芯片支架和打印机部件等。

预氧化丝（PAN基碳纤维生产过程中的中间体），可用作防火材料，如制作钢铁厂高温操作工人的防护服。在建筑中用沥青基碳纤维增强混凝土，比普通增强混凝土轻，且强度高3倍。如日本东京一座37层楼的4层以上采用这种混凝土，减少了外墙质量60%，降低地震负荷12%，减少加强钢筋17%。碳纤维在建筑物基础结构中的应用将是一个巨大的市场。

活性碳纤维主要应用于饮用水净化、污水处理和水的循环使用、溶剂回收、废气处理和室内空气的净化等，还可用于制作防毒面具、各种除臭用品、妇女卫生用品、香烟滤嘴等，另外活性碳纤维也可用于贵金属提取、高效催化剂载体、高效电极、高容量电容器及食品、饮料、酿酒、制糖等行业的除臭脱色等。

4　超高性能的PBO纤维

PBO（商品名为Zylon）是聚对亚苯基苯并双噁唑［poly（*p*-phenylene－2，6－benzobisoxazole）］的简称，是一种含杂环的苯氮聚合物。PBO纤维是新一代高性能有机纤维，它具有极高的比强度、比模量以及优异的塑韧性和耐热性能。在对材料的综合性能要求极高的航空航天领域中，由于其综合性能优于目前广泛应用的凯夫拉纤维（Kevlar）和碳纤维（CF），所以引起了研究人员的广泛关注。PBO纤维作为21世纪的超级纤维，具有十分优异的物理力学性能，其强力、模量为凯夫拉纤维的2倍并兼有间位芳纶的耐热阻燃性能，而且物理化学性能完全超过了迄今在高性能纤维领域中处于领先地位的凯夫拉纤维。一根直径为1 mm的PBO纤维可以吊起450 kg的重量，其强度是钢丝纤维的10倍以上。

4.1　PBO纤维的结构与性能

4.1.1　PBO纤维的结构

液晶纺丝制备的PBO纤维最显著的特征是大分子链、晶体和微纤/原纤均沿纤维轴向呈现几乎完全的取向排列，形成高度取向的有序结构。微纤由几条分子链结合形成，通过分子间力结合在一起构成纤维。

通过PBO分子链构象的分子轨道理论计算结果表明，PBO分子链中的苯环与苯并二噁唑环是共平面的。从空间的位阻效应和共轭效应角度分析，PBO纤维分子链间可以实现非常紧密的堆积，而且由于共平面的原因，PBO分子链各结构成分之间存在更高程度的共轭，从而导致了其分子链更高的刚性。PBO分子结构上的苯环与芳杂环组分，限制了分子构象伸张的自由度，增加了主链上的共价键结合能以及分子链在液晶纺丝时形成高度取向的有序结构。

聚合物溶液中，大分子链的刚直程度，用特征相关长度定量地表征。对于给定长度 L 的分子链，其在溶液中的构象用蠕虫状链模型来描述：

$$\overline{h^2}=2aL\left[1-(1/x)(1-e^{-x})\right]\qquad(3.11\text{-}7)$$

式中，$\overline{h^2}$ 为均方末端距；a 为特征相关长度；$x=L/a$；h 为链末端距。

当 x 值很大时，即 $L\gg a$ 时，$\overline{h^2}\approx 2aL$ 是高斯链。

x 值很小时，即 $L\approx a$ 时，$h=L$ 是完全伸直链（完全刚性链），因此，特征相关长度 a 可以定量描述大分子链的刚性程度。表3.11-28列出了PBO与PPTA等多种聚合物的特征相关长度的比较。PBO在多聚磷酸中的特征相关长度为84 nm；而在甲磺酸溶剂（MSA）溶液中，由于发生了质子化作用，分子链伸直度下降，平均特征相关长度只有19～25 nm。从表中可以看出，刚性链聚合物的特征相关长度还是比较长的，像X－500的特征相关长度较小，因此没有液晶性。

表3.11-28　PBO的特征相关长度

聚合物	特征相关长度/nm	聚合物	特征相关长度/nm
PBO	84.0	X－500	7.5
PBA	40.0	PBZT	120.0
PPTA	20.0	PE	0.6

PBO的纺丝原液具有向列性液晶性质，在凝固成形时，其结构变化如图3.11-38所示。伸直链分子聚集微纤网络，高度取向和结晶组成原纤结构，初生丝结晶大小约为10 nm，纤维经过热处理，结构进一步致密，结晶也更加完整，晶粒尺寸增长到20 nm，所以纤维模量增加很多。

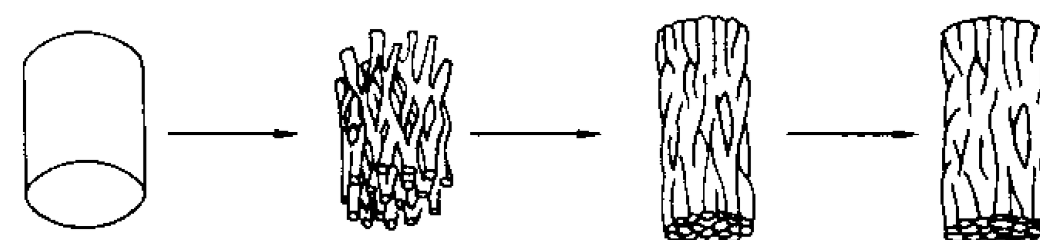
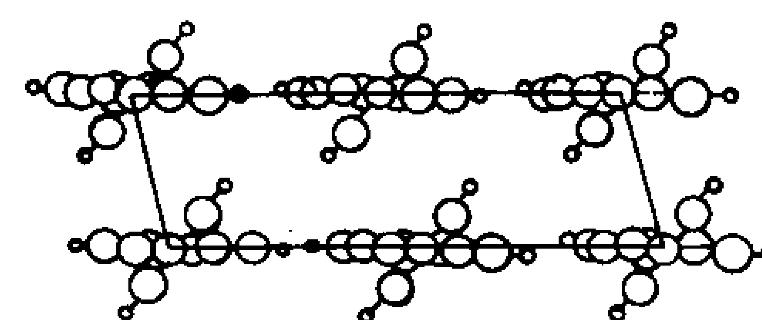
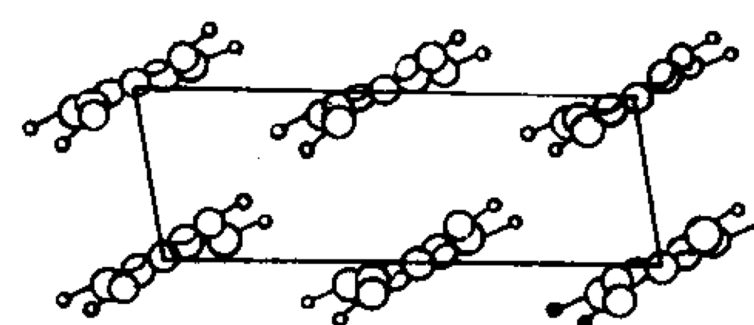


图3.11-38　纤维构造形成模型图

PBO与PBZT的结晶结构如图3.11-29所示。它们呈相互重叠的扁平板状，晶胞参数见表3.11-29。



(a) PBZT



(b) PBO

图3.11-39　PBO与PBZT的结晶结构图

表3.11-29　晶胞参数

聚合物	晶系	a /nm	b /nm	c /nm	α /(°)	β /(°)	γ /(°)	单位晶胞中的分子数	结晶密度 /(g/cm³)
PBO	单斜	1.120	0.354	1.205	90	90	101.3	1	1.66
PBZT	单斜	0.597	0.362	1.245	90	90	95.2	1	1.65

Zylon纤维的耐热性也可以从力学性能看出来，Zylon－HM即便是在400℃，弹性模量仍是室温情况下的70%，可以知道在400℃下结晶区域的弹性模量没有变化，有助于非晶区域的分子运动。在500℃的情况下，强度仍是室温情况下的40%，这对于有机纤维来说，是非常惊人的。

4.1.2　PBO纤维的性能

PBO纤维的强度、模量、耐热性和抗燃性均优于传统的有机纤维。由于有机纤维的密度仅为钢纤维的1/5，故其比强度、比模量（单位重量的强度和模量）高于钢纤维，自尼龙问世以来，每当新的纤维投放市场都宣传其强度高于钢纤维。但就单位截面积的强度和模量而言，它们并不优于钢纤维。PBO纤维的强度不仅超过了钢纤维，而且也凌驾于碳纤维之上，如图3.11-40所示。

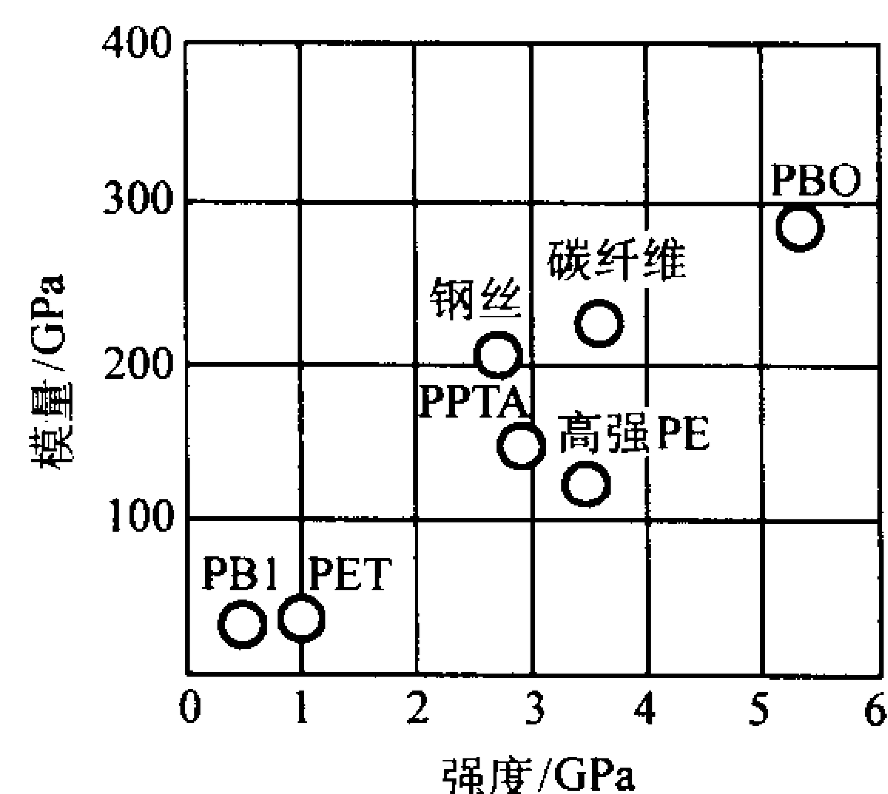


图3.11-40　PBO纤维与其他纤维强度和模量的比较

现在，东洋纺织公司的 Zylon 纤维有两个品种。一种称为 AS 型，是纺织型丝；另一种称为 HM，它是为提高弹性模量而经过热处理的丝。Zylon 纤维的最大特征是高的强度和弹性模量，其物理性能见表 3.11-30。

表 3.11-30　PBO 纤维的物理性能

项　　目	PBO－AS	PBO－HM
单丝纤度/dtex	1.67	1.67
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.54	1.54
抗拉强度/$cN \cdot dtex^{-1}$	37.09	37.09
抗拉模量/$cN \cdot dtex^{-1}$	1 148	1 766
断裂伸长率/%	3.5	2.5
吸潮率/%	2.0	0.6
热分解温度/℃	650	650
极限氧指数/%	68	68
线膨胀系数/$10^{-6}℃^{-1}$		－6
介电常数/100 kHz		3
介电损耗		0.001

(1) 力学性能

PBO 纤维具有优异的力学性能，其抗拉强度高达 5.8 GPa（37.09 cN/dtex）、抗拉模量为 280 GPa（1 766 cN/dtex），分别为对位芳纶的 2 倍左右，其模量被认为是直链高分子聚合物的极限模量。表 3.11-31 列出了 Zylon 纤维与其他纤维的性能比较。

表 3.11-31　Zylon 纤维与其他纤维的性能比较

纤维名称	强度		模量		伸长率/%	密度/$g \cdot cm^{-3}$	吸湿率/%	LOI/%	熔融（炭化）温度/℃
	cN/dtex	GPa	cN/dtex	GPa					
PBO	37	5.8	1 766	280	2.5	1.56	0.6	68	650
对位芳纶	19.4	2.8	750	109	2.4	1.45	4.5	29	550
间位芳纶	4.7	0.65	124	17	22	1.38	4.5	—	400
钢丝	3.5	2.8	256	200	1.4	7.80	0	—	—
碳纤维	20.3	3.5	1 307	230	1.5	1.76	—	—	—
UHMWPE	35.3	3.5	1 148	110	3.5	0.97	0	16.5	150
PBI	2.7	0.4	39.7	5.6	30	1.40	15	41	550
聚酯	7.9	1.1	110	15	25	1.38	0.4	17	260

(2) 耐热性和耐火焰性

Zylon 纤维的极限氧指数（LOI）为 68，在有机纤维中是最高的。由图 3.11-41 可知，PBO 纤维的耐热性比聚苯并咪唑（FBI）纤维还要高出许多，它在火焰中不收缩而且仍然非常柔软，因此是十分优异的耐热纺织面料。

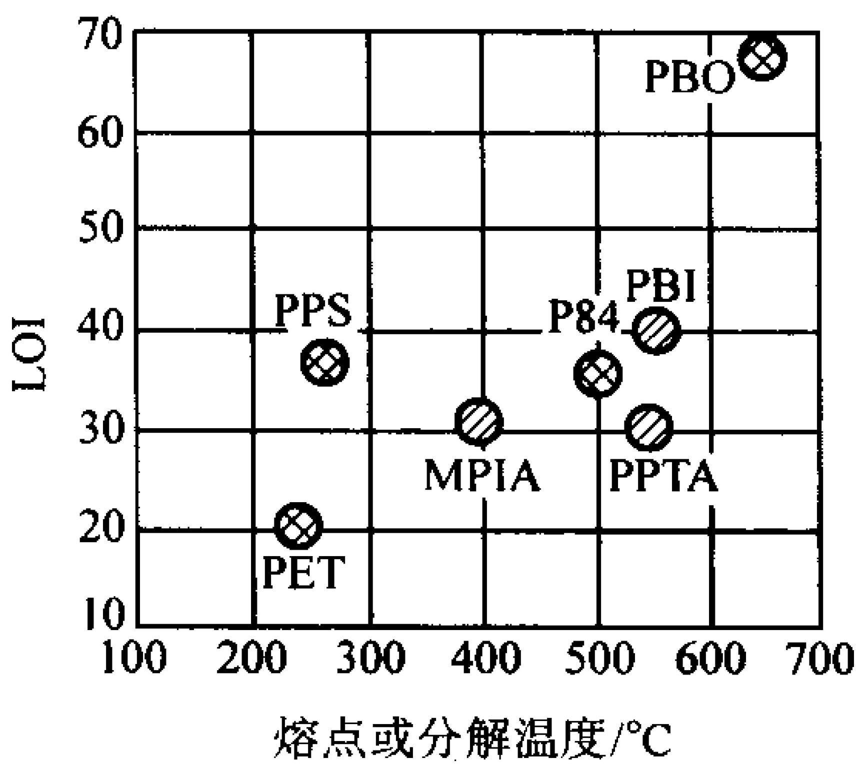


图 3.11-41　PBO 纤维与其他纤维耐热性与 LOI 值的比较

PBO 纤维没有熔点，即使在高温下也不会熔融。根据热重量分析所测得的在空气中的热分解温度为 650℃，比对位芳纶高出约 100℃。极限氧指数为 68，在有机纤维中仅次于聚四氟乙烯纤维（95），高于聚丙烯腈预氧化纤维（52～62）和聚苯并咪唑纤维 PBI（41）。如对位芳纶只有 29，而间位芳纶只有 28～32。PBO 纤维经过垂直燃烧试验证实，它在接触火焰时不收缩，移去火焰后基本上无残焰，布料的柔软性基本不变。其炭化长度在 5 mm 以下。它与芳纶织物的比较见表 3.11-32。特别是在燃烧过程中，一氧化碳、氰化氢等有毒气体的排放量非常少（见表 3.11-33）。PBO 纤维的性能虽然接近于无机纤维，但不脆，耐屈折性好。

(3) 尺寸的稳定性

表 3.11-32　PBO 织物按照垂直法燃烧的试验结果

项目	PBO		对位芳纶		间位芳纶	
	T	W	T	W	T	W
炭化长度/cm	0	0	3	2	6	6
燃烧后/s	0	0	0	0	0	0
灼烧后/s	1	1	16	16	2	2
极限氧指数/%	68	68	29	29	—	—

注：具有 29tex 细纱的普通织物。

表 3.11-33　PBO 纤维燃烧时的发烟密度与有毒气体的排放量

项目	发烟密度	CO/10^{-6}	HCN/10^{-6}	NO_x/10^{-6}	SO_2/10^{-6}	HCl/10^{-6}	HF/10^{-6}
PBO	2	60	无	1.8	无	无	无
Eypel TM-A	70	158	6	9	无	无	无
Pyropel TM	4	100	4	3	0	0	0
美国联邦航空管理局的限量	200	3 500	150	100	100	500	200
美国海军的限量 MIL-STD-X108（SH）	100	200	30				

高模 PBO 纤维在 50%断裂载荷下 100 h 的塑性形变不超过 0.03%。值得指出的是，PBO 纤维在 50%断裂载荷下的耐蠕变值是同样条件下对位芳纶的 2 倍。

表 3.11-34 PBO 纤维的尺寸稳定性

（50%断裂应力下的蠕变参数）

Zylon 纤维		对位芳纶纤维	
AS 型	HM 型	普通型	高模型
3.2×10^{-4}	1.1×10^{-4}	5.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}

PBO 纤维的热尺寸稳定性与其他具有伸展限定链结构的超级纤维一样具有负的线膨胀系数。它没有对位芳纶那种因吸潮引起的尺寸变化，热以及水分对它的影响极小（见表 3.11-34）。例如 Zylon 纤维在 300℃热空气中无张力下处理 30 min 热收缩率仅为 0.1%左右；在同样条件下，共聚对位芳纶和对位芳纶的热收缩率分别为 0.7%与 0.45%。

（4）化学稳定性

PBO 纤维的化学稳定性很高，在几乎所有的有机溶剂及碱中都是稳定的，其强度几乎毫无变化。因为用酸作为纺丝溶剂，所以其耐酸性不是很高，在室温下随着时间的延长，其强度下降，其耐酸度接近芳纶。PBO 的化学稳定性见表 3.11-35。

芳纶在漂白剂中数十小时就会完全分解，而 PBO 在 300 h 后仍保持 90%以上的强度。

表 3.11-35 PBO 纤维的化学稳定性

溶 剂	强度保持率（500 h）/%	
	PBO－AS	PBO－HM
甲基醚酮	100	99
二甲基甲酰胺	100	97
甲醇	100	99
汽油	100	95
汽车刹车油	100	96

（5）PBO 纤维的缺点

1）孔洞 PBO 纤维中孔洞的多少影响其纤维的密度。以 MSA 为溶剂时，孔洞较多；与而以 PPA 为溶剂时孔洞数极少，所以 PBO 纤维的结构不仅与凝固速度有关，也与纺丝溶剂有关。

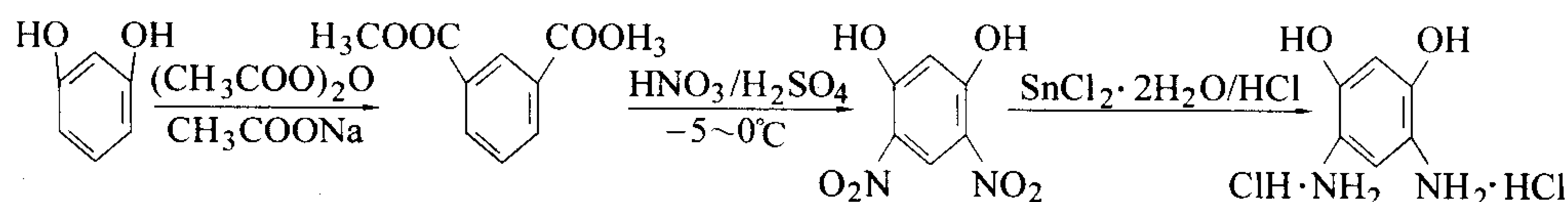
2）皮芯结构 研究结果表明，液晶芳族聚苯并咪唑类纤维还存在皮芯结构。例如在纤度为 1.7dtex、密度为 1.56 g/cm^3 的日本东洋纺织公司的 Zylon 中就观察到皮芯结构，其皮层极薄，约为 0.2 μm，且无任何微孔；芯层则存在沿纤维轴向拉伸形成的长条状微孔，孔径约 2～3 nm。

3）耐光性、黏结性和染色性差 与对位芳纶相仿，PBO 纤维的耐光性较差，暴露于紫外线至宽波长可见光区会引起强度下降，所以在室外需要谨慎使用，一般需要涂层保护；再者是与树脂基体的黏结性能较差，限制了 PBO 纤维在先进结构复合材料中的应用。至于 PBO 纤维的染色性能，因其分子非常刚直且结构密实，染料难以向纤维内部扩散，目前染色有困难，一般只能利用颜料印花着色。

4.2 PBO 纤维的制备

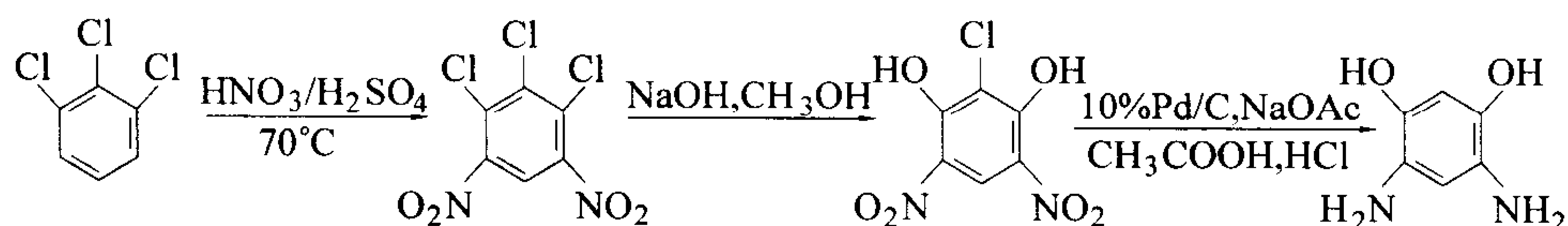
4.2.1 单体 4，6－二氨基 1，3－间苯二酚盐酸盐的合成

1）间苯二酚法 其反应式如下：



此法是早期的传统合成方法，技术比较简单。但由此制备的 PBO 的聚合度相对较低，不能满足纺丝的工艺要求，不能充分发挥干喷湿纺法的优势。且在制备 4，6－二硝基 1，3－间苯二酚时，硝化反应会在 2、4、6 位同时发生，产生多种副产物，影响反应收率。此外，2 位硝基的硝化产物还易引起爆炸。

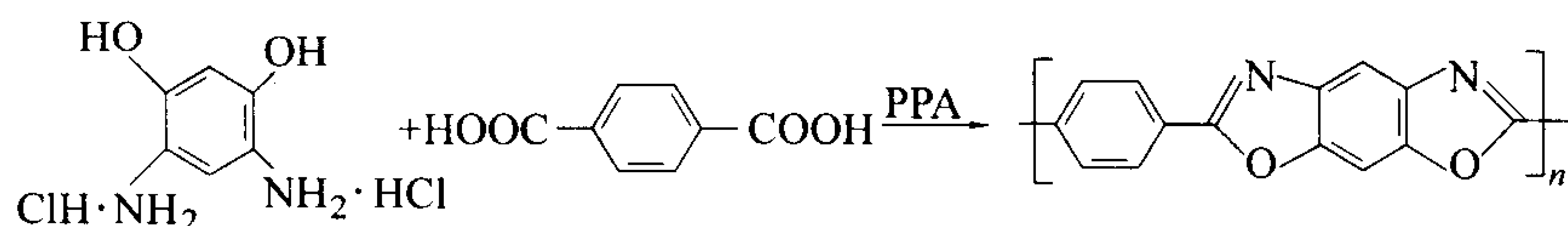
2）三氯化苯法 其反应式为：



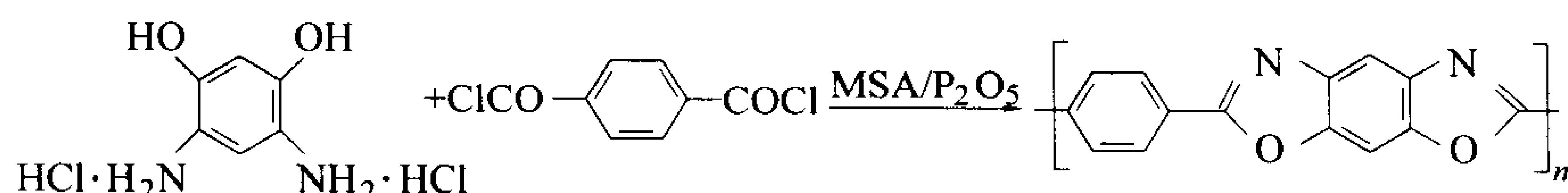
这是美国 Dow 化学公司于 20 世纪 80 年代末改进的方法。反应产物经过滤、洗涤、减压干燥，即得到 4，6－二氨基 1，3－间苯二酚盐酸盐单体。此法采用催化脱氧，价格便宜、副产物少、收率高、产品纯。但是三氯化苯的毒性大，对环境污染较为严重。

4.2.2 PBO 聚合体的合成

1）对苯二甲酸法 4，6－二氨基 1，3－间苯二酚盐酸盐单体与对苯二甲酸在多聚磷酸（PPA）溶剂中缩聚反应得到 PBO。其反应式为：



2）对苯二甲酰氯法 4，6－二氨基 1，3－间苯二酚盐酸盐单体与对苯二甲酰氯（TPC）在甲磺酸（MSA）溶剂和 P_2O_5（质量分数为 40%～50%）中加热反应制得 PBO。该反应时间短、收率高，但聚合物的平均聚合度不高。聚合反应式为：



4.2.3 PBO纤维的纺制

PBO与聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）同属于溶致性液晶高分子聚合物，PBO纤维的纺制方法原则上类似于对位芳纶（Kevlar纤维）的液晶纺丝技术——干喷湿纺法。

所选用的纺丝溶剂有多聚磷酸（PPA）、甲磺酸（MSA）、MSA/氯磺酸、硫酸、三氯化铝和三氯化钙/硝基甲烷等，一般多选用PPA为纺丝溶剂。PBO在PPA溶剂中的质量分数通常调整在15%以上，采用干喷湿纺液晶纺丝装置。80～180℃的纺丝浆液通过喷丝孔进入空气层中形成长丝条，干纺区空气层高度随纺丝孔数不同而不同，通常约5 mm。空气层温度为50～100℃，空气层的流速应足以均匀地降低液晶细流的温度。喷丝孔径为0.13～0.2 mm（多孔纺丝，孔密度应大于2 f/cm^2）或0.25 mm（单孔纺丝）。纺丝过程中，当丝束在稍有拉伸时，纺丝浆液在挤出应力下很容易实现高度的沿应力及纤维长轴的分子链取向，形成刚性伸长原纤结构。挤出丝条进入PPA水溶液凝固浴中凝固成形、水洗，在一定张力下干燥并经500～600℃的高温热处理，以定形微纤维结构，并消除微纤维间的空隙，使结构更加紧密，结晶更趋于完整。纤维的卷绕速度一般为100～200 m/min，拉伸比控制在11～20（多孔纺丝）或20～40（单孔纺丝）。如此可得到强度约为37cN/tex、模量约为1 370 cN/tex、表面呈金黄色金属光泽的PBO纤维。

4.3 PBO纤维的改性

4.3.1 PBO的合成改性

吉化公司的汪多仁对PBO的合成改性进行了研究，在PBO纤维中加入更新的聚芳酮与聚芳砜后，使聚合物的耐热品级更高，热分解反应较快，残焦量低，具有优异的等温热稳定性能。由于其分子链上含有芳香碳及其高轴向、高取向的结晶度，改性PBO成为高品级的新型聚合物。它综合了PBO纤维与聚芳砜及聚芳酮的优异性能使其纤维具有特异性能而成为理想的超级纤维，应用领域更为广泛、用途更为重要。

4.3.2 PBO纤维的表面处理

PBO纤维与树脂基体的黏结性较差，这主要是由于其分子链呈刚直性、纤维表面光滑且化学活性低。国内外对其表面处理的研究工作刚刚起步，文献报道也非常少。主要有等离子体、溶剂表面微纤（溶胀）化、化学接枝、共聚与共混等方法，但目前这些方法或无法实现连续化处理、或反应难以控制、或以损失纤维强度为代价。DOW化学公司采用三种方法：一是采用反应性氧等离子体处理的方法来活化纤维表面，使其环氧复合材料界面的抗剪强度（IFSS）提高71%；其二是在PBO聚合过程中引入含反应性官能团的PBO共聚体，由于共聚不能形成高度取向的硬棒状结构，致使纤维的综合力学性能降低，此外由于绝大多数骨架上的官能团不在纤维表面，故不能与基体发生反应，所以共聚改性使IFSS只提高了33.4%；其三是采用在PBO纤维浓溶液中共混少量带有官能团的PBO特殊分子的方法，效果较明显，使IFSS提高了74%，这可能是由于低分子量分子迁移到分子表面，与基体发生化学反应所致。另见台湾学者报道采用甲基磺酸MSA和硝酸对PBO纤维进行表面处理，使IFSS分别提高36%和14%。分析表明，MSA和硝酸可使纤维表面粗糙，增加与树脂的接触面积，同时也可使表面自由能中的极性部分增加。XPS结构表明，纤维表面O/C、N/C增加，说明纤维表面的微纤被溶胀或氧化。

哈尔滨工业大学的研究人员针对PBO纤维的独特性能，提出了反应性单体并利用高能射线辐照技术对PBO纤维表面进行了接枝处理，以改善PBO纤维与环氧树脂基体的界面黏结性能。采用Microbond方法对界面改性效果进行评价，结果表明高性能辐照（剂量为10 kGy，接枝液浓度为4%）可使其复合材料的界面黏结性提高40%以上，但微晶尺寸L减小，说明结构有序化程度降低，晶棱数和活性中心原子数增加不仅使纤维与树脂的作用面积增加、物理吸附作用增强，而且可在纤维表面引入活性基团与树脂发生化学反应。XPS分析结果表明，辐照后的PBO纤维表面的碳、氧元素含量增加，并且含氧基团数量也显著上升，证明辐照使单体接枝到纤维表面，产生化学键合，从而使两相界面的黏结性能提高。对PBO纤维表面动态浸润特性测定的结果表明，辐照接枝处理后的纤维表面自由能增大，并且极性部分增加幅度大于MSA和等离子体处理。结合PBO纤维表面的原子力显微镜（AFM）分析结果表明，等离子体处理以表面清洗和蚀刻作用为主；而在辐照处理中，不仅有蚀刻作用，而且还有接枝反应物覆盖在纤维表面，同时又不损伤纤维，且易实现批量处理，是一种有效的改性手段。

4.4 PBO纤维的用途

PBO纤维作为有机纤维，除长丝以外还可以加工成短纤维、细纱、毡片、短切纤维，其用途广泛（见图3.11-42）。按其用法大致可以分为：主要利用其耐热特性的耐热材料应用领域；主要利用其力学特性的拉力材料应用领域。例如，在耐热难燃材料方面，铝型材以及铝合金、玻璃制品成形时，初制品的表面温度高达500℃以上，冷却移动过程中很容易碰伤磨毛，需要耐高温柔软的衬垫保护。目前使用的PPTA纤维与预氧化纤维混合的针刺毡，耐热性不够理想，寿命较短，如果使用PBO纤维作衬垫，就能提高使用寿命，延长更换衬垫的时间。在消防服方面，现在还缺少进入火海作业的防护服，用高强度、高耐热性的PBO纤维可以制造出性能更优异的消防服。PBO在力学性能上的优势，在超级纤维复合材料中表现得更为突出。其耐冲击强度远高于碳纤维复合材料，也高于PPTA增强复合材料。PBO纤维在强度、模量、耐热难燃性以及轻量化上的优点，使得人们期待着开发更高性能的先进复合材料，在新型高速交通工具、宇宙空间器材和深层海洋的开发中得到应用。下面就具体举例说明PBO纤维的用途。

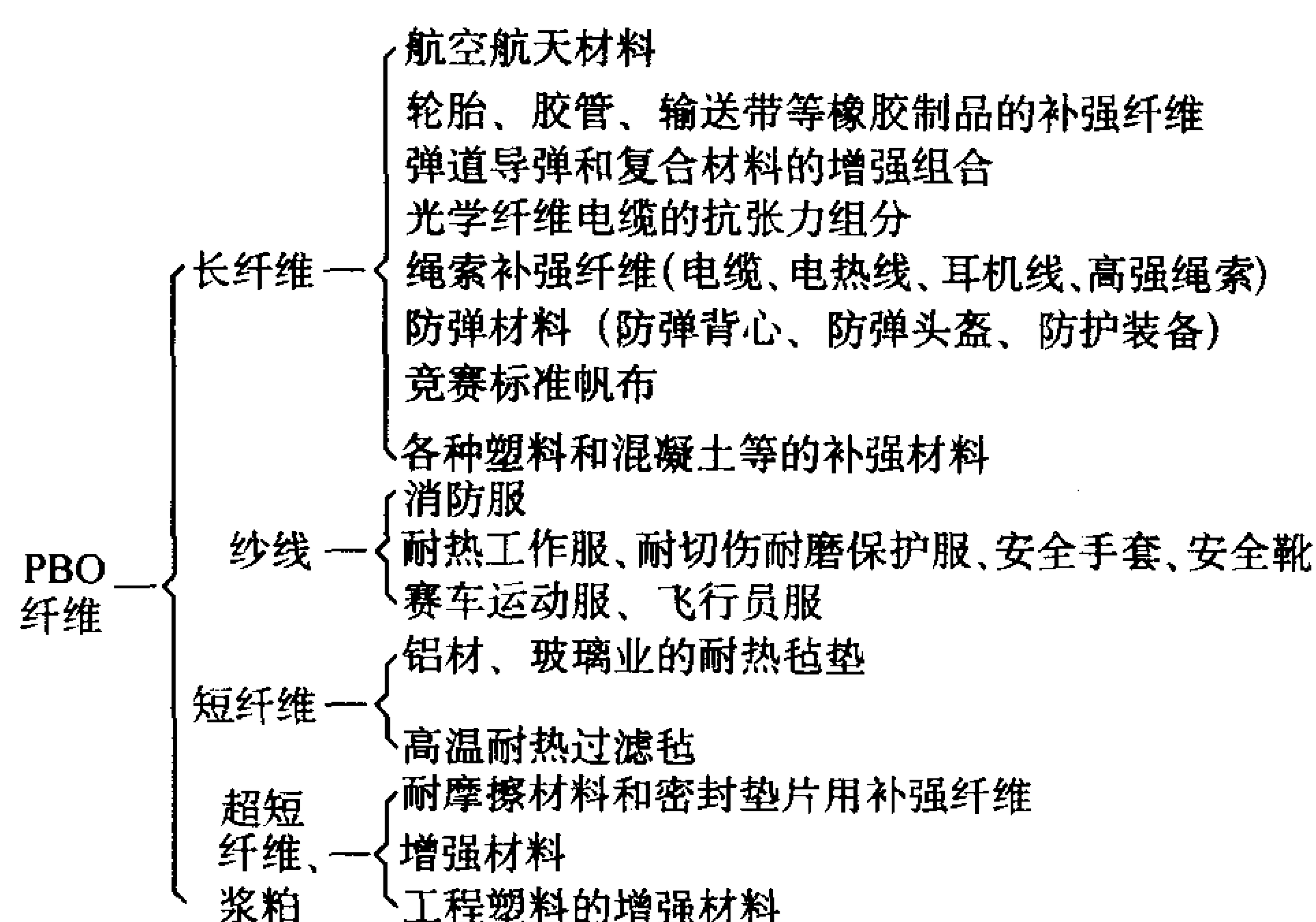


图3.11-42 PBO纤维的用途

4.4.1 增强复合和防弹抗冲击材料

在橡胶增强领域中，PBO纤维可以替代钢丝作为轮胎的增强材料，使轮胎轻量化，有助于节能；另外可用作高性能同步传送带等的增强纤维材料。

因PBO增强复合材料的抗冲击强度远高于碳纤维增强复合材料，也高于PPTA增强复合材料，是新世纪新型高速

交通工具、深层海洋开发的理想材料；同时也是混凝土构筑物的增强、修补加固和燃气罐等压力容器的有效增强材料。

PBO是军民两用材料，在国防军工上应用十分广泛。如用作防弹衣、防弹头盔等防弹材料、舰艇的结构材料、降落伞用材料、制造飞机机身等。

在宇航应用方面，为了减少发射时的有效载荷，需选用高比强度、高比模量的材料，PBO正是适合这些用途的首选材料。据报道有计划将引星机械装置送往金星，并使用气球探测。金星表面温度为460℃，上空的硫酸雾又是-10℃范围的温度区，作为可供使用的材料只有PBO。

4.4.2 高强缆线以及高性能帆布

现今是多媒体通讯的时代，光纤通讯网正在迅速发展，PBO可望作为光纤的增强材料。在软线、多股复线方面，有效利用PBO纤维的高强度、高模量、低蠕变、绝缘（低介电损耗）等性能，可消减缆线直径或在相同的直径下增加通讯容量。

斜拉桥的特征是将桥梁的跨度伸展宽广，但跨度超过4 km以上的桥梁，使用钢材的自重问题变得十分显著，不得不寻求比强度高的取代材料。如世界上最大的桥梁直布罗陀海峡最窄部分的悬索桥，有人建议用碳纤维复合物的缆索作为张力承载构件，但PBO复合物的缆索被认为是最适合的。

竞技用游艇，为将其在承受风力下的航行变化控制在最小限度，是将高强、高模量、变形小的材料做成薄层层压而成。采用PBO纤维制成的游艇取得了很好的成绩。

4.4.3 特种防护材料

1）高温绝热材料　PBO纤维是既具有石棉的耐热性、耐磨性，又具有有机纤维的柔软、弹性、不产生粉尘等特性的优质纤维。

PBO纤维的热分解温度为650℃，接近市场销售的PAN基碳纤维的耐热性；并且在超过400℃时其失重率较其他纤维低，是目前可替代石棉的最佳材料，所以市场的期望值很高。Zylon毡、织物、带等可以替代石棉，用于铝挤压工序、玻璃加工中的输送带、金属热处理用的层压垫子、钢板及铁板电镀用的滚筒表面绝热材料等。

2）高温防护服　最早使用的消防服的材料是经过防火处理的棉或羊毛等天然原料，之后被芳香族聚酰胺所取代。因PBI的LOI值高达41，具有高阻燃性能，从而被有效地利用。特别是在美国，以PBI纤维/Kevlar纤维混纺织物制成的消防服正在被广泛地使用。PBO的LOI值高达68，大大高于PBI纤维，而且接触火焰后炭化长度非常小，耐火性能以及安全性高，加之其优异的力学性能，日本小林防火服公司、日本仓本产业公司为生产适应ISO规范的新一代防火服，将以PBO纤维作为主流原料制作消防服的表面织物。

PBO纤维还可作为石油化工厂等可燃场所的防护服、钢铁、有色金属制造业的高热工作场所的炉前高温防护服以及宇宙、航空用防护服等。

4.4.4 PBO纤维的其他用途

PBO纤维还可用作警察用防切割防护服、高温非织造过滤材料、高温密封材料、高温绝缘材料等。

4.4.5 改性PBO纤维的应用

1）薄膜与纤维业　改性PBO具有高强度与刚性、极佳的耐氧化性、耐潮湿性与耐紫外线性能、绝缘性等，特别适用于生产薄膜与纤维制品。制成的高品级纤维远远优于聚酯、尼龙及聚烯烃纤维。改性PBO的耐燃性比PBO还要好，在接触火焰时不收缩，其耐燃性优于无机纤维。耐屈折性好，可用于生产短纤维、短切纤维，纺织成丝、毡与编织物等。

2）宇航业　改性PBO复合材料特别开拓的应用领域是飞机、宇宙航空、航天业。如宇宙飞船的结构材料与电子器部件等。

3）改性复合材料　这是改性PBO纤维最重要的新用途之一。改性PBO作为高抗张性、高热稳定性与轻质材料，与环氧树脂的相容性好，因此特别适用于复合材料的增强。改性PBO在较高的温度如640℃下的强度保持率高，可用于制作火箭与发动机的绝缘部件，也可用于增强水泥等。

4）碳纤维母体　用改性PBO纤维可直接连续化生成碳纤维。由于改性PBO所具有的特异性能使其导热性能更为优异，并最终提高了碳纤维的力学性能。其有序下更高的层面间距使其晶格呈现高的水平，电阻值更低。

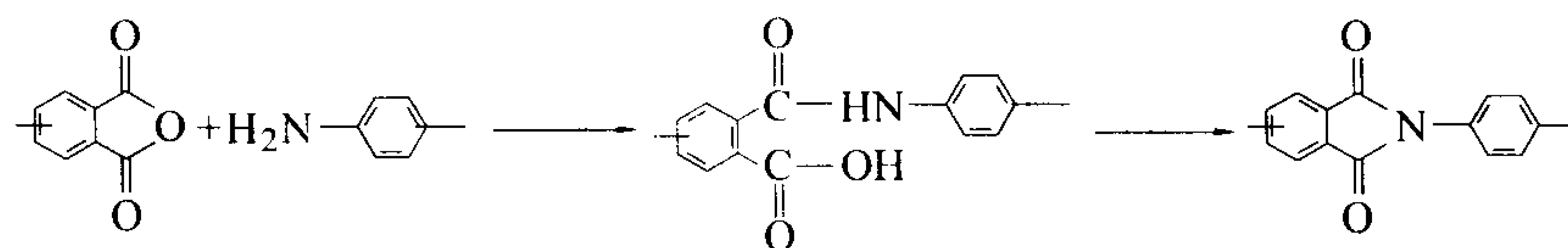
5 聚酰亚胺高性能纤维

5.1 聚酰亚胺的合成及其应用

聚酰亚胺（polyimide）是指主链上含有酰亚胺环（—CO—N—CO—）的一类聚合物，其中含有酞酰亚胺结构的聚合物尤为重要。聚酰亚胺由于构架中的芳香族环而具有更高的热稳定性、力学性能及电性能，受到高度重视。其可作为特种工程塑料、高性能纤维、选择性透过膜、高温涂料及高温复合材料等。其合成方法可分为两类，一类是在聚合过程中或在大分子反应中形成聚酰亚胺环；另一类是以含有酰亚胺环的单体缩聚来获得聚酰亚胺。其中第一类方法较为常用，特别是用二酐和二胺反应合成聚酰亚胺最为普遍。

5.1.1 聚合过程中形成酰亚胺的合成方法

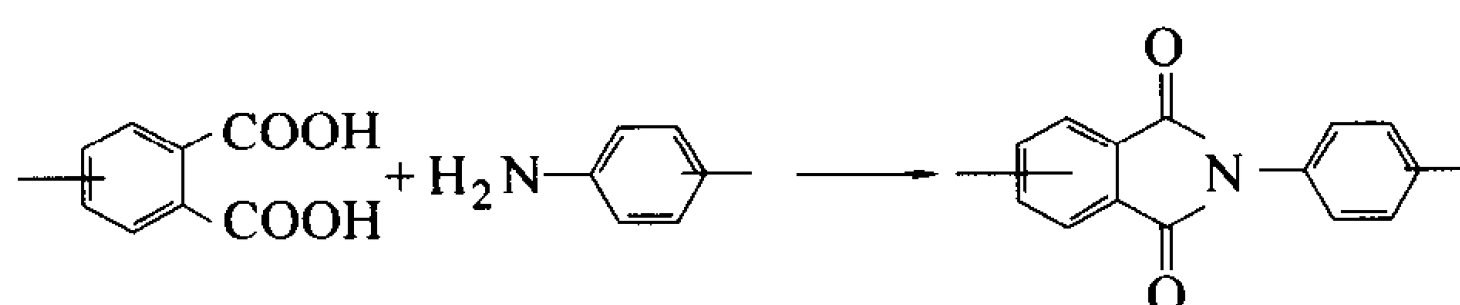
（1）由二酐和二胺反应形成聚酰亚胺



这是合成聚酰亚胺最普遍使用的方法，通常分为两步：第一步是将二酐和二胺在非质子极性溶剂，如二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMAC）、*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）或四氢呋喃与甲醇的混合溶剂中进行低温溶液缩聚，获得聚酰胺酸溶液；第二步利用该溶液进行加工，如涂膜或纺丝，去除溶剂后，再经高温脱水处理形成聚酰亚胺。聚酰胺酸也可用化学脱水剂脱水，一般以乙酐作为脱水剂，叔胺类如吡啶、三乙胺等作为催化剂，在室温下酰亚胺化从而获得聚酰亚胺。

二酐和二胺也可采用一步法形成聚酰亚胺，即将两种单体在高沸点溶剂中加热至150~250℃从而获得聚酰亚胺，所用的溶剂通常是酚类，如甲酚、对氯苯酚等；也可使用多卤代苯，如邻二氯苯和1，2，4-三氯代苯等。酚类溶剂的优点是可以溶解多种所获得的聚酰亚胺，因此可以得到高分子量物质。其他溶剂往往会使聚合物在分子量增长到一定程度后就从溶液中沉淀出来。

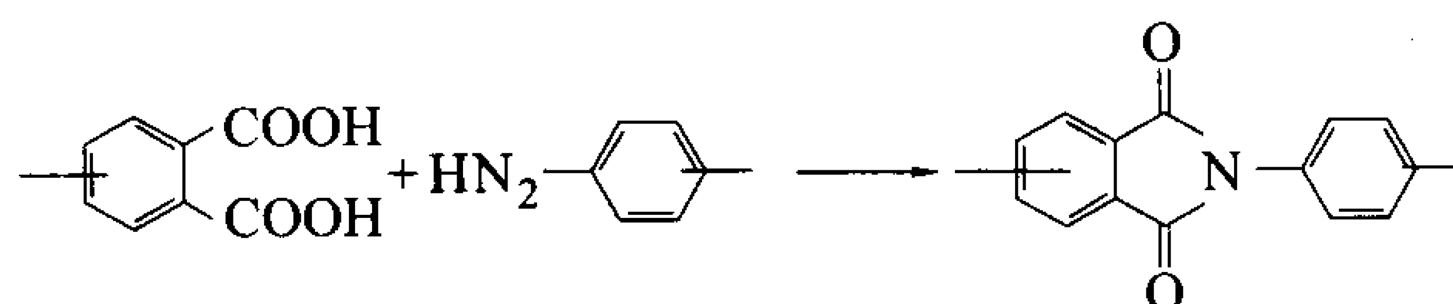
(2) 由四元酸和二胺反应形成聚酰亚胺



该反应通常在高沸点溶剂中进行，先由四元酸和二胺形成盐，然后在高温下脱水形成聚酰亚胺，也可能是四元酸在高温下，如 150℃以上脱水成酐，再与二胺反应。

芳香四元酸通常在 100℃以上就会脱水成酐，所以以四元酸为原料时，应保证四元酸中没有二酐，也没有未烘干的水分，否则会由于四元酸与二胺达不到等摩尔比而得不到高分子量聚合物。

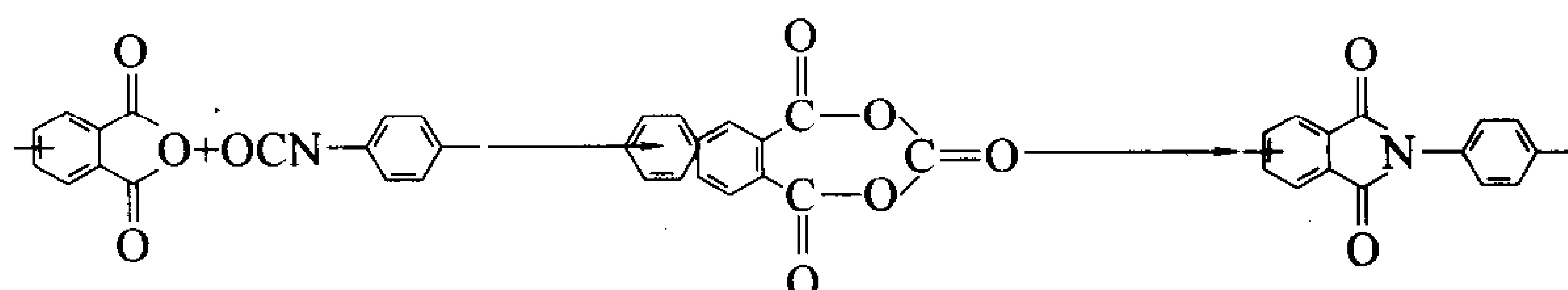
(3) 由四元酸的二元酯和二胺反应获得聚酰亚胺



该反应虽然出现得较早，但一直到 20 世纪 70 年代初美国宇航局发展了“单体反应物的聚合”（PMR）方法才受到重视，尤其是在 20 世纪 80 年代中期后更进行了大量研究。

该方法首先将二酐在醇中回流酯化，得到二酸二酯，冷却后加入二胺和第三组分，例如二元酸的单酯作为分子量调节剂或降冰片烯二酸单酯作为进一步交联反应的活性基团。然后将所获得的反应物溶液作为浸渍料，涂覆在碳纤维或玻璃纤维上，经过热处理后再热压成形，制成以热固性聚酰亚胺为基体的复合材料。

(4) 由二酐和二异氰酸酯反应获得聚酰亚胺

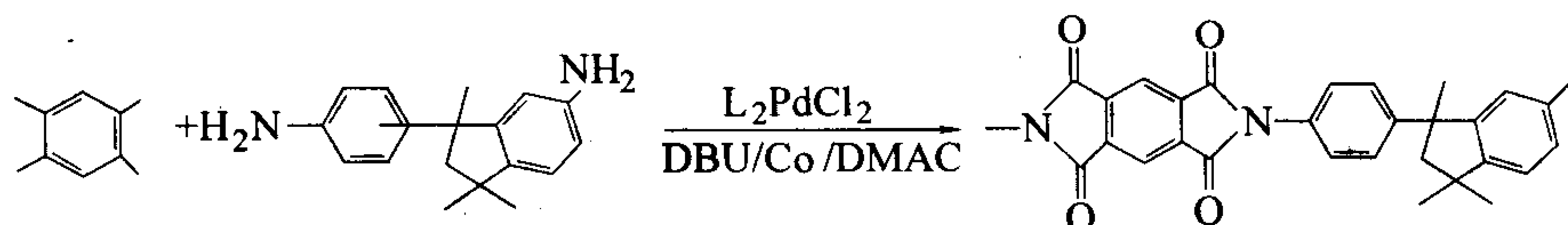


酐与异氰酸酯反应可以生成聚酰亚胺早在 100 多年前就已经被发现。该反应在绝对无水的条件下进行得很慢，如在无水吡啶中回流 143 h，只能获得 13%酰亚胺，加入 1 mol 水后在 2 h 内转化率即可达到 97%。关于该反应曾有过许多报道，例如认为在非极性溶剂中必须在高温下才能反应；在极性溶剂中则可在较温和的条件下反应；水、醇、胺和醇或酚的碱金属化合物等都可以用作催化剂。

该反应的优点是不产生水分，只产生易逸出的二氧化碳。但由于异氰酸酯十分活泼，可以发生许多副反应，如二聚、三聚成环，还可以通过 C═N 键聚合形成尼龙-1。异氰酸酯与空气中的水分接触容易发生水解，使纯度降低，因此常使反应复杂化。

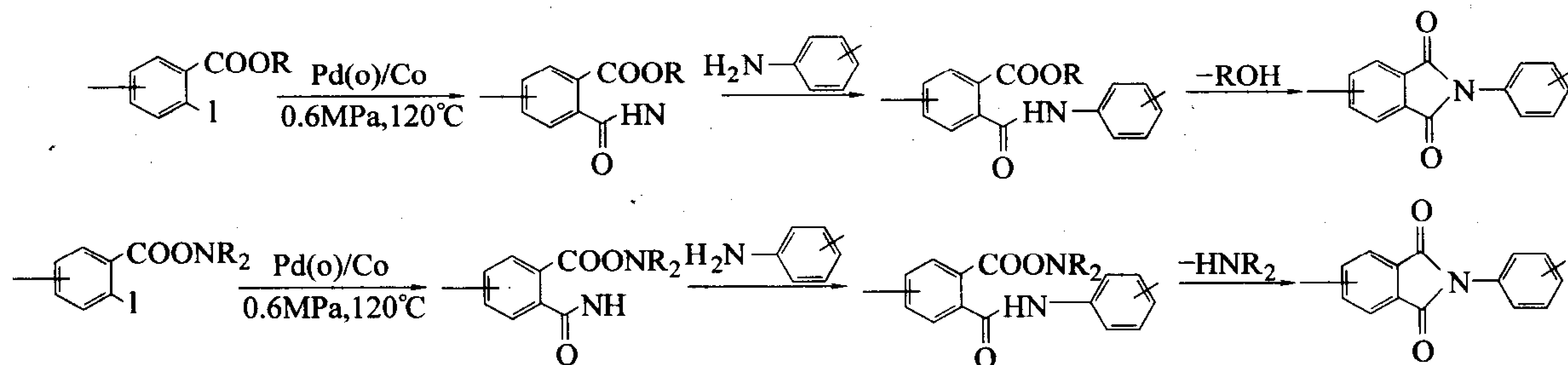
(5) 邻位二碘代芳香化合物和一氧化碳在钯粉催化下与二胺反应转化为酰亚胺

这是基于 Heck 反应的合成方法，特点是收率高，副反应少。为了得到高分子量聚合物，应使产生的聚合物保持在溶液中以使分子量继续增长。



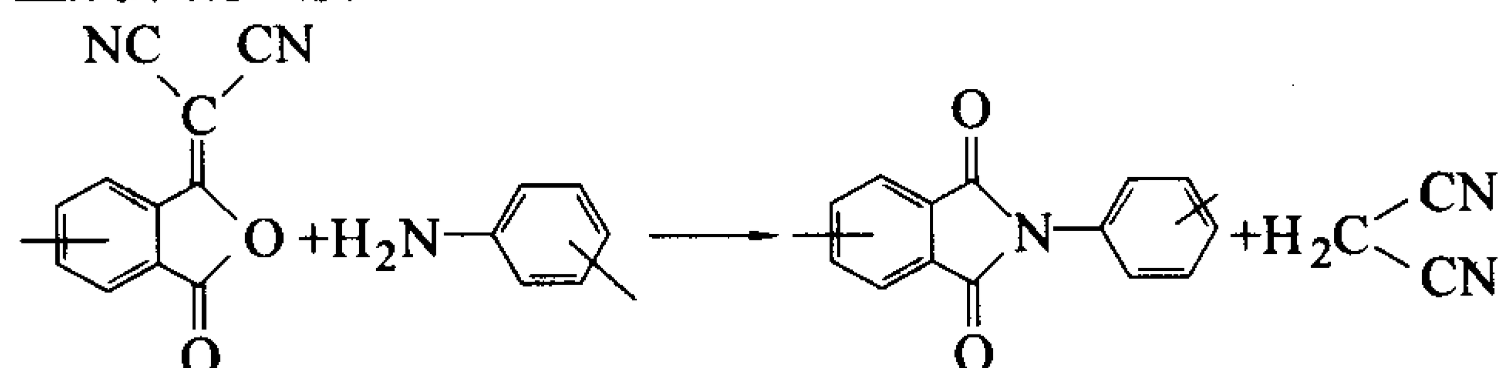
在 0.67 MPa 的 CO 压力下，115℃反应时的收率可达到 95%，$\eta_{ink}=0.56$ dL/g，$M_w=281\ 000$，$M_n=17\ 000$。

(6) 酯基或酰胺基的邻位碘代物在钯催化下与一氧化碳反应得到聚酰亚胺



该方法还得不到高分子量的聚合物，可能的原因之一是脱出的醇或胺仍可以与钯配合物作用产生邻位二酯或二酰胺。

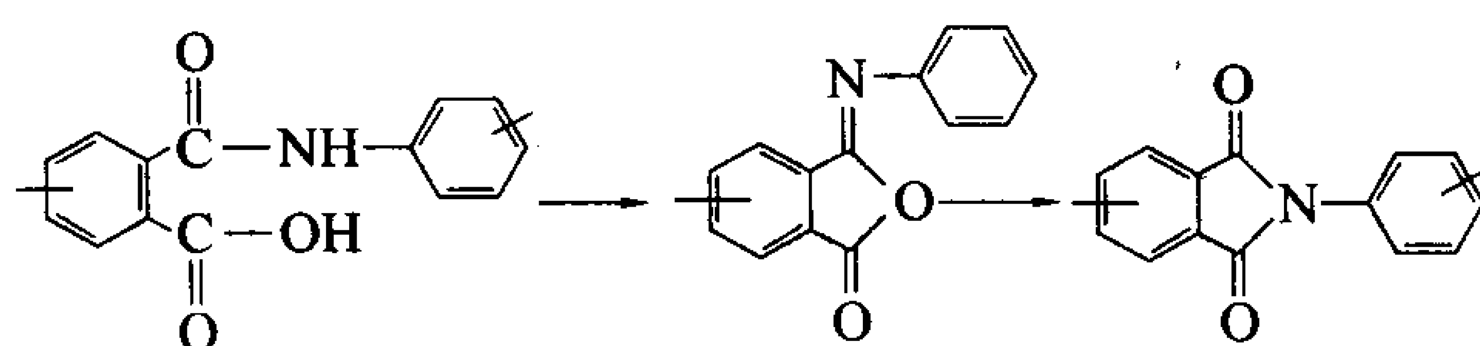
(7) 由二酐的二氰基亚甲基衍生物与二胺在低温下反应生成聚酰亚胺



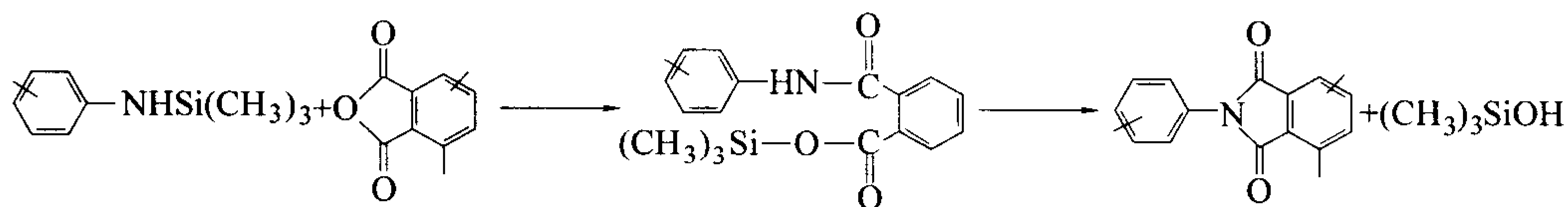
反应中放出丙二腈，以均苯二酐的衍生物与二苯醚二胺在 NMP 中反应，室温下进行 24 h，获得酰亚胺化达 75%的均相溶液，继续放置则析出沉淀。固态下 120℃经 20 h 酰亚胺化可基本完成。

(8) 由聚异酰亚胺转化为聚酰亚胺

聚酰亚胺在某些脱水剂作用下可以得到聚异酰亚胺，在 100～250℃可以完全转化为聚酰亚胺，而不放出低分子量挥发物。



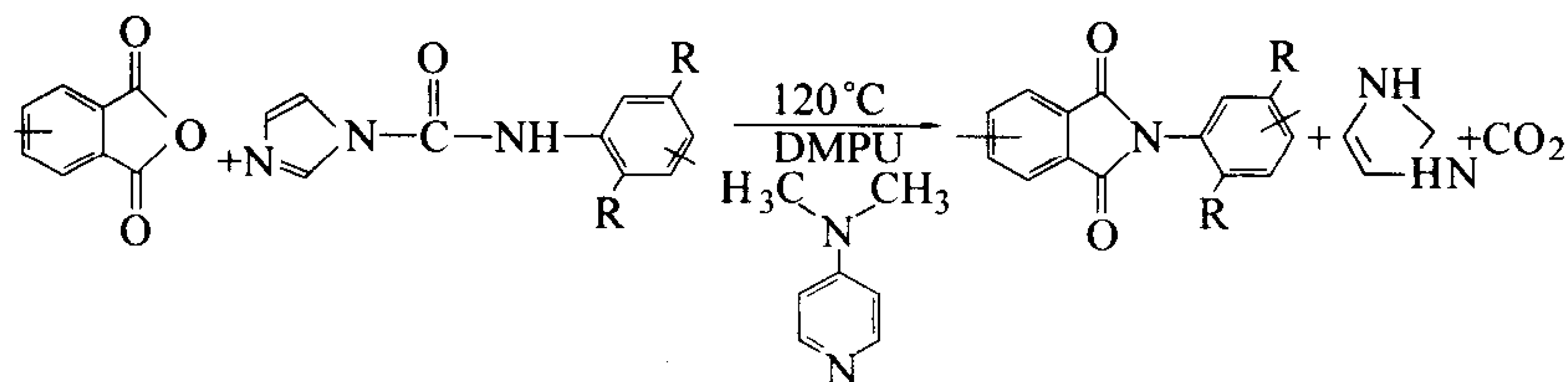
(9) 以 *N*-三甲基硅代二胺和二酐反应合成聚酰亚胺



缩聚反应可在室温下进行，所得到的聚酰胺硅酯较聚酰胺酸稳定，并具有更好的溶解度，可以溶于 THF。聚酰胺硅酯在 200℃以上处理脱去硅醇可得聚酰亚胺。

(10) 由二酐和二脲反应合成聚酰亚胺

根据脲的结构，反应可以在不同的温度下完成。如采用活性较高的咪唑脲，反应可在 120℃完成，并得到高的收率。该反应的优点是不产生较难去除且可能带来其他副反应的水分，而是产生容易去除的咪唑和二氧化碳。



5.1.2 以带聚酰亚胺环的单体缩聚获得聚酰亚胺

几乎所有通用的缩聚反应都已被用来由含有酰亚胺环的单体合成各种含有酰亚胺环的聚合物，如聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯亚胺、聚氨基甲酸酯酰亚胺、聚脲酰亚胺等，这些反应与合成不含有酰亚胺环的聚合物相同，所以不再赘述。双马来酰亚胺系列的聚合物的合成也属此类。其中以双卤代酞酰亚胺或双硝基酞酰亚胺和双酚或双硫酚的碱金属化合物间的亲核取代聚合合成聚酰亚胺，用酰亚胺交换反应获得聚酰亚胺，由含有酰亚胺环的二卤化物与二硼酸化合物在钯催化剂作用下缩聚得到聚酰亚胺以及由四酰二亚胺的碱金属化合物和二卤代物反应获得聚酰亚胺等几个反应较为特殊。

5.1.3 聚酰亚胺的应用

由于聚酰亚胺特殊的芳香结构所表现出的优异性能和合成上的多途径，使其具有非常广泛的应用领域，而且在每一应用领域中都显示出极为突出的性能。

1) 薄膜　是聚酰亚胺最早的商品之一，用于电机的槽绝缘及电缆绕包材料。主要产品有杜邦的 Kapton、宇部兴产的 Upilex 系列和钟渊的 Apical。透明的聚酰亚胺薄膜可作为柔软的太阳能电池底板。

2) 涂料　作为绝缘涂料用于电磁线，或作为耐高温涂料使用。

3) 先进的复合材料　用于航天、航空器及火箭零部件，是最耐高温的结构材料之一。例如美国的超音速客机计划所设计的速度为 2.4 M，飞行时表面温度为 177℃，要求使用寿命为 60 000 h，据报道已确定 50%的结构材料为以热塑性聚酰亚胺为基体树脂的碳纤维增强复合材料，每架飞机的用量约为 30 t。

4) 纤维　弹性模量仅次于碳纤维，作为高温介质及放射性物质的过滤材料和防弹、防火织物。

5) 泡沫塑料　用作耐高温隔热材料。

6) 工程塑料　既具有热固性又具有热塑性，可以模压成形也可以注射成形或传递模塑。主要用于自润滑、密封、绝缘及结构材料。

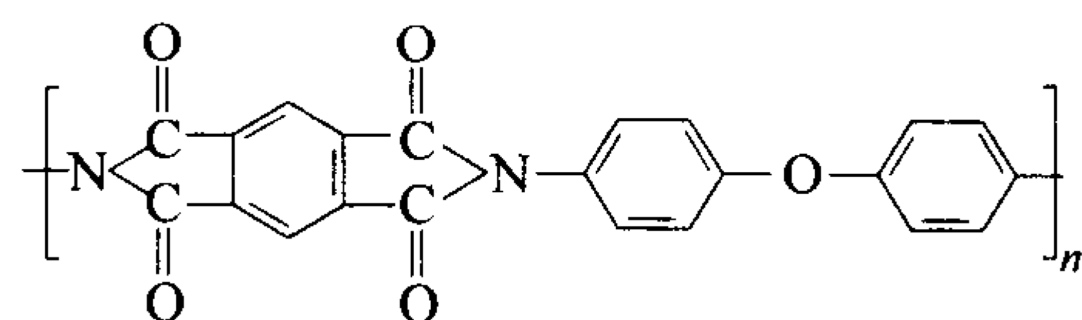
7) 胶黏剂　用作高温结构胶。

8) 分离膜　用于各种气体对，如氢/氮、氮/氧、二氧化碳/氮或甲烷等的分离，从空气、烃类原料气及醇类中脱除水分。也可以作为渗透蒸发膜及超滤膜。由于聚酰亚胺耐热和耐有机溶剂，在对有机液体和气体的分离上具有特别重要的意义。

9) 光刻胶　有负性胶和正性胶，分辨率可达亚微米级。与颜料或染料配合可用于彩色滤光膜，可大大简化加工工序。

5.2 聚酰亚胺纤维

5.2.1 聚酰亚胺纤维的结构



大分子主链中有大量含氮五元杂环、苯环、—O—键、—C=O键、$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{|}{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 键，而且芳环中的碳和氧以双键相连，再加上芳杂环产生的共轭效应，使主链键能较大，分子间作用力也大。这样，当聚酰亚胺纤维受到高能辐射时，纤维大分子吸收的能量很难大于使分子链断裂所需的能量，而使纤维表现出许多优良的性能。

5.2.2 聚酰亚胺纤维的性能

聚酰亚胺纤维作为高性能纤维的一个品种，除具有高强高模的特点以外，还具有如耐辐射、耐高温、良好的热稳定性、优良的电绝缘性等许多特点，可望应用于微电子工业、原子能工业、宇航工业等高尖端行业。

1) 高强高模性　联苯型聚酰亚胺纤维中由于含有酞酰亚胺结构，使聚酰亚胺纤维具有高强高模的特点。特别是其高模特点非常明显。由表 3.11-36 可知，聚酰亚胺纤维的力学性能是比较优越的，其断裂强度超过了 Kevlar 29 和 Kevlar 49，仅次于 PBO 纤维，而且聚酰亚胺纤维的初始模量比 Kevlar 高出许多，与 PBO 纤维相当。据文献报道，高强型聚酰亚胺纤维的强度可达 5.8 GPa，其超高模型纤维的初始模量甚至可达到 285 GPa。仅从力学性能方面考虑，聚酰亚胺纤维在高性能纤维领域已具有很强的竞争优势。

表 3.11-36 聚酰亚胺纤维与其他高性能纤维的力学性能比较

类　型	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
联苯型聚酰亚胺纤维	3.1	174	2.0
Kevlar 29	2.8	63	4.0
Kevlar 49	2.7	124	2.4
芳纶-1313	0.6	10	20
PBO 纤维	5.8	180	3.5
T300	3.0	225	

2）热稳定性 对全芳香聚酰亚胺纤维的热分析表明，其开始分解温度一般在 500℃左右。由联苯二酐和对苯二胺合成的聚酰亚胺，其热分解温度甚至达到 600℃，是聚合物中热稳定性能最高的品种之一，可作为超音速航空航天工业材料。

3）耐辐射性 试验表明，聚酰亚胺纤维经 1×10^{10} rd 电子照射后其强度保持率仍为 90%，这是其他纤维所无法比拟的，因此它是航空航天的首选材料之一，也可作为高温介质及放射性物质的过滤材料。

4）耐低温 聚酰亚胺纤维可耐极低温度，如在 −269℃的液氮中仍不会脆裂，可作为低温态条件下工作的纤维材料。

5）良好的电绝缘性 聚酰亚胺纤维中虽然存在一定数量的极性基团，但结构对称且大分子主链呈刚性，限制了极性基团的活动性，故具有良好的电绝缘性。其介电常数为 3.4 左右，含氟的聚酰亚胺纤维其介电常数可降到 2.5 左右。介电损耗为 10^{-3}，介电强度为 100～300 kV/mm，体积电阻率为 $10^{17}\Omega\cdot cm$。这些性能在较宽的温度和频率范围内仍能保持较高的水平。

6）生物相容性 聚酰亚胺纤维对生物无毒，可用于医用机械，并经得起数千次的消毒。部分聚酰亚胺品种在血液相容性的试验中表现为非溶血性，体外细胞毒性试验中为无毒。

7）其他性能 聚酰亚胺纤维为自熄性材料，发烟率低，由二苯酮四酸二酐（BTDA）和 4，4'－二异氰酸二苯甲烷酯（MDI）合成并纺制的聚酰亚胺纤维的极限氧指数为 38。线膨胀系数小，为 $10^{-7}\sim10^{-3}℃^{-1}$的数量级。另外，它对有机溶剂相对较为稳定，具有耐化学腐蚀、耐高温、耐燃性等。表 3.11-37 列出了聚酰亚胺纤维与 Kevlar 49 的性能比较。

表 3.11-37 聚酰亚胺纤维与 Kevlar 49 的性能比较

性能	聚酰亚胺纤维	Kevlar 49
热氧化稳定性	300℃空气中强度保持 90%	300℃空气中强度保持 60%
吸水性（在 200℃的水蒸气中）	12 h 强度保持 60%	8 h 强度保持 35%
85℃、40%硫酸中的耐水解性	250 h 强度保持 93%	40 h 强度保持 60%
85℃、10%NaOH 中的耐水解性	1 h 强度下降 40%	50 h 强度下降 50%
80～100℃紫外线辐照	24 h 强度保持 90%	8 h 强度保持 20%
极限氧指数 LOI	50	29

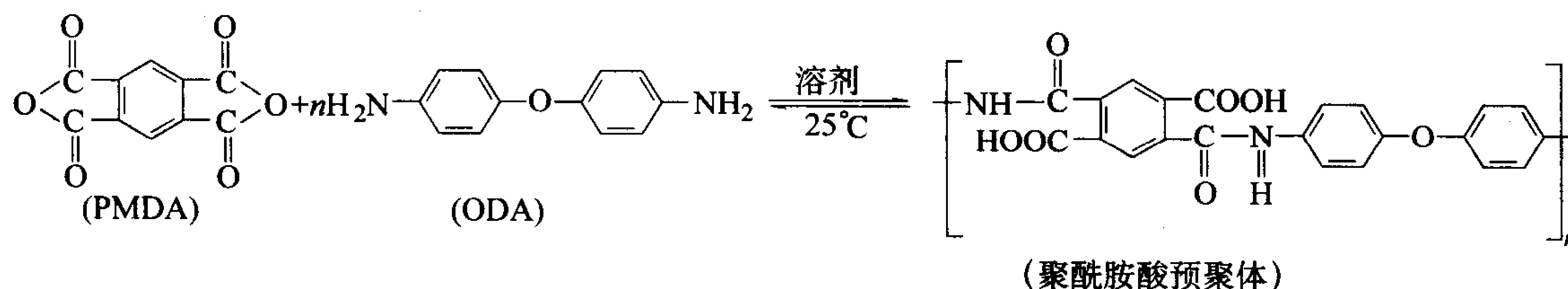
5.2.3 聚酰亚胺纤维的制备

湿法、干法和干湿法均可用来制备聚酰亚胺纤维。根据纺丝浆液是聚酰亚胺还是聚酰胺酸，又可将聚酰亚胺纤维的制备方法分为一步法和二步法纺丝。

（1）二步法纺制聚酰亚胺纤维

典型的二步法纺制聚酰亚胺纤维，第一步是由均苯四酸二酐和芳香族二胺聚合得到聚酰胺酸预聚体，然后通过溶液纺丝制得聚酰胺酸纤维；第二步再将第一步制得的聚酰胺酸纤维经热处理或化学处理脱水环化得到聚酰亚胺纤维。

1）聚酰胺酸预聚体的制备 将芳香族二胺 ODA（如 4，4'－二氨基二苯醚）溶于非质子极性溶剂（如二甲基甲酰胺 DMF、二甲基乙酰胺 DMAC、甲基吡咯烷酮 NMP、二甲基亚砜 DMSO），然后加入均苯四酸二酐PMDA，在室温及氨气保护下完成低温溶液缩聚，制得聚酰胺酸预聚体溶液。



① 原料配比 由聚合反应方程式和缩聚反应特点可知，二酐 PMDA 和二胺 ODA 必须等摩尔比，否则会因体系中某种单体过量而过早地终止反应，得到低分子量产物，导致产品的力学性能下降。表 3.11-37 中的数据可说明二酐和二胺等摩尔比的重要性。

② 聚合反应温度 二酐和二胺生成聚酰胺酸的反应是可逆放热反应，降低温度对生成聚酰胺酸有利，所以应采用低温溶液缩聚（－10～40℃），以 25℃为最佳。

③ 原料含水率 要求尽可能低（＜1%），否则会影响原料的摩尔比。由于二酐非常容易在空气或溶剂中水解，得到的邻位二酸在低温下难与二胺反应生成酰胺，从而影响聚酰胺酸的分子量，所以原料必须严格干燥，可采用刚干燥过的二酐且以固态形式加入到体系中缩聚。

④ 溶剂 溶剂不同，产物分子量不同。在众多的非质子极性溶剂中，以 DMF 和 DMAC 最为常见。有报道，在 DMAC 溶剂中加入少量的非溶剂已二醇醚类可组成混合溶剂，混合溶剂一方面起溶解作用；另一方面，已二醇醚的加入可有效地降低溶剂体系的吸水性，使整个反应体系基本上无水，从而满足工艺要求。

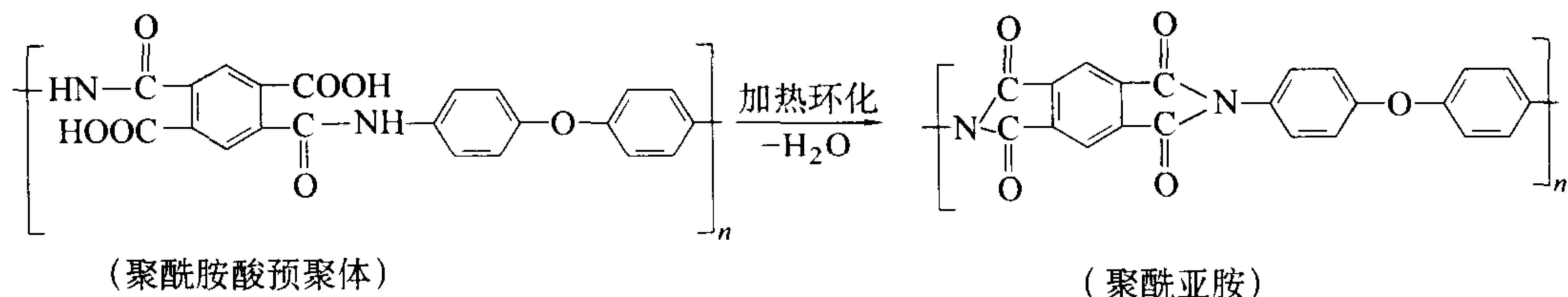
⑤ 加料顺序及速率 采用正加料法，即先将二胺溶于溶剂中，而且加料要慢，多批少量。

2）聚酰胺酸纺丝成形 聚酰胺酸纤维的纺丝有干法和湿法两种。

干法纺丝：以 DMAC 为溶剂，将浓度为 20%、温度为 27～35℃的聚酰胺酸纺丝液送入纺丝组件，控制纺丝套筒温度 105～108℃，套筒内氮气保护，得到的卷绕丝平衡放置后，在 70～100℃热水下预拉伸 1.5 倍，然后干燥，得到聚酰胺酸纤维。

湿法纺丝：以 DMAC 或 DMF 作为溶剂，凝固浴采用含 20%的 DMAC 水溶液，或用硫氰酸钙：DMF：水 =（50～25）：（25～50）：25 的三元体系溶液，在室温下纺丝，成形后直接拉伸绕筒，然后在室温下脱水干燥，得到聚酰胺酸纤维。

3）聚酰胺酸纤维脱水环化 聚酰胺酸纤维脱水环化生成聚酰亚胺纤维有两种方法，即热脱水环化和化学脱水环化。由于前者工艺相对简单，为一般采用的方法。即



将已预拉伸且干燥后的聚酰胺酸纤维经多段环化处理得到聚酰亚胺纤维，然后使其通过285℃热板、550℃热管进行干热拉伸1.5倍，滞留时间1.8 s，最后得到高性能的聚酰亚胺纤维。

在脱水环化过程中，分段热环化是工艺控制的核心部分。因为在聚酰胺酸热环化过程中明显存在两个阶段，先是快速阶段，随后为慢速阶段，即在一定温度下酰亚胺化进行到一定程度后就缓慢下来，甚至不再进行，若提高温度，反应又会立即加速，数分钟后再度减慢，直至温度提高到可以完全酰亚胺化为止。这也说明聚酰亚胺纤维脱水环化在很大程度上取决于温度，而与时间关系不大。产生以上两个阶段可从以下机理来解释。

其一，聚酰胺酸中的酰胺处于两种动力学状态，一种是活化的酰胺，有利于环化；另一种是不活化的酰胺，不利于环化。这两种情况分别由两个阶段来完成，前一种情况由于酰胺活性较大，则环化温度可较低（100℃左右）；后一种情况由于酰胺活性较小，则环化温度较高（275℃左右）。引起这两种情况的原因是异构化，对于由均苯四酸二酐 PMDA 和4，4'－二氨基二苯醚 ODA 反应生成的聚酰胺酸，相对两个酰胺基可以有对位和间位异构体，这些异构体组成和排列不同可以带来不同的环化速度。

其二，聚酰胺酸和所用溶剂会形成较稳定的配合物，故聚酰胺酸纤维在干燥后仍有20%～25%的溶剂。溶剂和酰胺酸的—OH 和—NH 基团间的氢键是形成配合物的原因。试验证明，与—NH 形成的配合物比与—OH 形成的配合物要分解得快，成环脱水只发生在与溶剂的结合被消除后的酰胺酸上。故加热环化应存在两个明显的阶段，要分别设置不同的环化温度。

其三，酰胺酸分子内或分子间的羧基和酰胺基之间可形成氢键，而这些氢键的稳定性不同，只有在氢键断裂后才能脱水环化，故环化过程也具有两个明显的阶段。

其四，随着环化过程的进行，聚合物 T_g 增高，聚合物由橡胶态变为玻璃态，大分子活动性下降，环化速度也随之下降，这时升高温度，则增加了反应体系的动能，使环化速度再次提高。

第一个聚酰亚胺纤维的专利是由杜邦的 Irwin 在1968年发表的 PMDA－ODA 纤维，它是由均苯二酐和4，4'－二氨基二苯硫醚在 DMAC 中得到聚酰胺酸，干纺成聚酰胺酸纤维再在一定的张力下转化为聚酰亚胺，最后再在550℃牵伸得到聚酰亚胺纤维。PMDA－ODA 也可以湿纺在吡啶溶液中成纤，然后热处理转化为聚酰亚胺。取向的纤维在400℃空气中经2～3 h 其互扣强度仍保持30%～40%。PMDA－ODA 纤维的性能见表3.11-38。

表 3.11-38 由均苯二酐和二苯醚二胺得到的纤维

组 成	转化方法	牵伸比	牵伸温度/℃	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
PMDA/ODA	热	1.5，1.5	550	0.42	5.92	11.7
PMDA/ODA	热/吡啶	1.5	600	0.63	5.80	24.0

续表 3.11-38

组 成	转化方法	牵伸比	牵伸温度/℃	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
PMDA/ODA	热	1.5，2.25	575	0.79	9.11	9.0
PMDA/ODA	热	1.5，2.05	525	0.61	8.11	9.0
PMDA/SDA	热	1.6	420	0.33	3.67	25.7

注：SDA 为4,4'-二氨基二苯硫醚。

Irwin 还报道了由均苯二酐和对苯二胺及3，4'－二苯醚二胺的共聚物在 DMAC－吡啶中湿纺，部分热酰亚胺化后，最后在高温下牵伸得到纤维，见表3.11-39。

表 3.11-39 由均苯二酐和对苯二胺及3，4'－二苯醚二胺所得纤维

组成	牵伸比	牵伸温度/℃	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
PPD/3,4'-ODA(25/75)	0		0.21	2.37	125
	4.0	550	1.50	41.89	7.1
	4.75	575	1.75	50.53	4.7
	4.7	600	1.73	58.22	3.7
	6.0	650	1.52	61.42	2.8
	6.1	675	1.86	67.46	3.3
	6.8	700	1.56	70.06	3.0
	10.0	700	1.84	63.20	3.4
	5.0	750	0.43	19.88	3.7
3，4'-ODA	3.6	500	1.13	29.35	8.6
	4.5	550	1.06	47.81	2.7
	4.0	550	1.27	35.74	5.5
	4.0	575	0.99	37.99	4.2

日本的神田拓马报道，将4，4'－ODA 和 PMDA 在 NMP 中缩聚生成聚酰胺酸溶液，经湿纺、热环化或化学环化、290℃热拉伸后，得到的 PMDA-ODA 纤维的强度仅为0.36～0.40 GPa，初始模量为6.6～7.2 GPa，而伸长率却高达8.3%～9.7%。随后的试验采用一氯对苯二胺（ClPPD）、4，4'－联苯胺（BzD）、2－氯－4，4'－联苯胺（ClBz）和2，2'－二氯－4，4'-联苯胺（DiClBz）替代二胺 ODA 进行无规共聚，经湿纺和化学环化或热环化制得的聚酰亚胺纤维，其物理性能大大提高，见表3.11-40。

日本帝人公司在 NMP 中合成聚酰胺酸溶液，将该溶液挤入空气，然后进入90:10的水－NMP 混合液凝固浴中，在拉伸浴中拉伸2倍，卷绕，然后进入第二道工序，将聚酰胺酸纤维浸在醋酸酐和吡啶的混合液中进行酰亚胺化，温度为20～70℃，得到聚酰亚胺纤维。此时纤维的物理性能并不

表 3.11-40 由均苯二酐和 DiClBz 及 ClPPD 制得的聚酰亚胺纤维的性能

二胺组成	牵伸比	牵伸温度/℃	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
ClBz/ClPPD					
100/0	1.3	550	1.45	150	1.0
80/20	1.8	550	2.13	147	1.6
60/40	2.0	550	2.40	150	1.8
50/50	2.0	550	2.39	147	1.8
DiClBz/ClPPD					
100/0	1.6	550	1.61	117	1.5
70/30	3.9	550	3.11	168	2.0
50/50	2.2	550	2.76	164	1.9
30/70	2.3	550	2.12	137	1.7
ClPPD/ClBz					
20/80	1.2	550	2.34	164	1.6
40/60	2.0	550	2.40	150	1.8
50/50	2.0	550	2.39	147	1.6
70/30	1.4	550	2.14	149	1.6

高，采用高温（450～600℃）处理，同时对纤维进行小倍率的拉伸，可使聚酰亚胺大分子发生部分交联，进一步提高纤维的物理力学性能，其抗张强度为 2.20 GPa，初始模量为 145 GPa。

NASA 的 Clair 与其合作者以 BTDA 和 4，4'－ODA 为单体在 DMAC 中缩聚得到可以纺丝的聚酰胺酸溶液，以乙醇和乙二醇的水溶液为凝固浴，干湿纺制得聚酰胺酸纤维。纤维去除溶剂干燥后，分别在 100℃、200℃、300℃下拉伸热处理纤维各 1 h，得到的聚酰亚胺纤维的强度为 0.19 GPa，初始模量为 3.6 GPa。

（2）一步法纺制聚酰亚胺纤维

随着聚酰亚胺合成技术的不断发展，出现了许多可溶性聚酰亚胺，从而推动了一步法纺制聚酰亚胺纤维的技术。与两步法不同，一步法纺制聚酰亚胺纤维是以聚酰亚胺溶液为纺丝浆液，初生纤维即为聚酰亚胺纤维，而不是聚酰胺酸纤维，因此，该方法没有酰亚胺化的工序。可溶性聚酰亚胺溶液一般采用酚类（如间甲酚、对氯酚、间氯酚等）为溶剂，以醇类（如甲醇、乙醇、己二醇等）或醇与水的混合物为凝固浴，湿法或干喷湿纺法制聚酰亚胺纤维，纤维经初步拉伸后具有一定的强度，去除溶剂后，进行热拉伸和热处理（300～500℃），可得到高强高模的聚酰亚胺纤维。

由 BPDA 和 PMDA 纺得纤维的性能见表 3.11-41。

表 3.11-41 由 BPDA 和 PMDA 得到的纤维

组成		牵伸比	牵伸温度/℃	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
BPDA/PMDA	OTOL					
100/0		1.7	450	1.71	73.02	2.7
		1.6	500	1.74	69.47	3.0
		1.5	550	1.51	69.11	2.7
80/20		3.3	450	2.82	125.44	2.4
		3.2	500	2.83	121.42	2.4
		3.5	550	2.78	126.27	2.3
70/30		3.8	500	3.11	128.52	2.6
60/40		3.8	450	2.26	108.40	2.2
		4.9	500	2.44	111.01	2.3
50/50		3.9	456	1.74	117.99	1.5
BPDA/PMDA	DATE					
90/10		1.7	390	1.38	35.86	8.3
		1.4	400	0.76	15.03	23.9
80/20		5.0	350	1.73	47.46	5.1
		3.8	360	1.58	35.15	7.4
70/30		3.6	300	1.63	42.96	7.2
		9.2	330	2.25	59.41	4.4
BPDA	3，4'－ODA/PPD					
100	100/0	3.0	390	1.36	34.20	6.7
		1.7	400	0.90	20.00	16.7
	80/20	8.4	360	2.25	67.34	4.4
	60/40	7.3	340	1.98	71.72	3.1
		8.3	350	2.03	68.17	3.6
	50/50	7.9	360	2.23	67.22	4.0
		10.4	370	2.12	60.47	4.0

对比以上纺制聚酰亚胺纤维的两种不同路线，两者各有特点。二步法路线采用聚酰胺酸溶液为浆液，其溶剂通常为 DMF、DMAC、NMP、DMSO 等，这些溶剂在湿纺的过程中很容易除去，可回收，且毒性较小；缺点是纤维的物理力学性能较难提高，这也是六七十年代聚酰亚胺纤维研制工作出现中断的重要原因之一。采用二步法制得的聚酰亚胺纤维力学性能相对较差的原因可能是，纤维在后期的热环化或化学环化过程中破坏了在前期形成的取向结构和其他超分子结构。与两步法不同，一步法纺制聚酰亚胺纤维的路线采用聚酰亚胺溶液，而不是聚酰胺酸，制造纤维的整个过程没有聚酰胺化过程，因此有利于纤维的超分子结构保持下来。但从目前聚酰亚胺的合成来看，普遍使用酚类溶剂（如间甲酚、对氯苯酚），不仅毒性大，而且在纤维中的残余量也较大，很难去除干净。因此，如果能够合成出可溶解在低毒、易去除、低成本溶剂中的聚酰亚胺品种，一步法路线制备高性能聚酰亚胺纤维才能有较大的发展。

（3）熔融纺丝法

由于大多数聚酰亚胺是不熔融或具有高的熔点，而有机高分子在 400℃以上都会发生分解或交联，采用常规的熔融纺丝法显然是不可行的。为解决这一难题，常用的方法是在聚酰亚胺主链上引入聚酯或聚醚，降低其熔点，使之在可接受的温度下具有足够低的熔体黏度，从而能够进行熔融纺丝。熔融纺丝的纺丝温度相对较高（350℃以上），制得纤维的强度一般较低。

日本帝人公司将聚醚酰亚胺纤维在 345～475℃下进行熔纺，并使纤维通过温度为 200～350℃的纺丝管，纤维具有一定的物理力学性能，但仍不具备高强高模的特性。旭化成熔纺的一种聚醚酰亚胺，纺丝温度 250℃，拉伸倍数 5.5 倍，

可得到强度为0.49 GPa、模量为3.0 GPa的纤维。Irwin采用聚酰亚胺酯在300~400℃之间进行纺丝，卷绕速度300~500 m/min，初生纤维的强度为0.59 GPa左右，经热处理后(190℃下保持1 h，190~279℃下保持4 h，297℃下保持16 h)，强度可提高到1.55 GPa以上，初始抗拉模量为48 GPa左右。Clair等采用商品名为LaRc™-IA的热塑性聚酰亚胺进行熔融纺丝，其熔纺纤维的性能见表3.11-42。该聚酰亚胺是由3，4'-ODA和ODPA缩聚而得，并用邻苯二酸酐对其进行封端以控制聚合物的分子量。

聚酰亚胺熔纺的纺丝温度相对较高，目前得到的纤维的强度一般较低，还需从纺丝技术方面进行改进，但它仍具有耐高温、耐腐蚀等特性，可用于过滤、耐火毡及混编法制造复合材料等领域。

表3.11-42 熔纺LaRc™-IA聚酰亚胺纤维的性能

纺丝温度/℃	纤维直径/mm	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
340	0.24	0.16	2.8	113
350	0.17	0.16	3.0	102
360	0.18	0.14	2.7	84

5.2.4 聚酰亚胺纤维的发展概况

国内外在20世纪60年代就开始从事聚酰亚胺纤维的研制工作，至今已有几十年，不同时代出现了不同的纺制方法。表3.11-43简要介绍了聚酰亚胺纤维的发展概况。

表3.11-43 聚酰亚胺纤维的发展概况

年份	纺丝概况	代表性指标		主要研制国
		强度/GPa	模量/GPa	
1960~1970年	采用干法或干湿法，将聚酰胺酸纺制成纤维，再经酰亚胺化制备聚酰亚胺纤维	0.8	9.5	中国、美国、日本
1980年	采用干湿法，将聚酰亚胺直接纺制成纤维，聚合物分子带有侧链，以便改善其可溶性	3.2	174	美国、日本、前苏联
1990年	采用湿法，将聚酰亚胺纺制成纤维，再经酰亚胺化制备聚酰亚胺纤维，聚合物分子中带有嘧啶单元，从而提高纤维的力学性能	1.5	340	俄罗斯
		5.1	285	
	采用共聚的方法，改善纤维的力学性能	2.0	240	德国

20世纪60~70年代，一般采用两步法工艺制备聚酰亚胺纤维，主要以美国和日本为主，当时仅仅是实验室研究，所得纤维的强度和模量都比较低。我国在60年代由上海合成纤维研究所率先采用干法纺丝工艺小批量生产聚酰亚胺纤维，其用途主要是电缆的防辐射包覆，耐辐射的降落伞绳、带等，不久因市场原因停产，很可惜的是没有全面的技术资料保留下来。

到了20世纪80年代，随着合成技术的改进，部分聚酰亚胺能够溶解在酚类溶剂中，为采用一步法制备高强高模聚酰亚胺纤维打下了基础。其中，美国Akron大学从合成开始制备聚酰亚胺纤维，发表了大量的研究论文，并申请了专利，但没有相关的产品投放市场。在同一时间，日本也出现了有关聚酰亚胺纤维一步法纺丝的文献报道，除具有耐高温、耐辐射等性能以外，其力学性能也达到了高强高模型。

尽管80年代发展了一步法，但二步法制备聚酰亚胺纤维仍然没有间断过。其中奥地利Lenzing AG公司（现为Inspec Fibers）在80年代中期推出了它的产品，即P84。P84品种较多，以纤度为2.2dtex的纤维为例，其强度为0.53 GPa，伸长率为30%，收缩率（250℃，10 min）小于1%，密度为1.41 g/cm³，极限氧指数为38。P84具有较高的玻璃化温度（>300℃），能够在高温过滤和防护服等方面得到应用。

由于一步法采用了酚类有机溶剂，对生产条件要求较高，且对环境污染严重，因此尽管一步法能够制备具有较高力学性能的聚酰亚胺纤维，但目前还未工业化。在聚合过程中加入其他单体，或采用共聚的方法来提高纤维的性能引起了人们的高度重视。其中俄罗斯研制的在聚合物中加入嘧啶单元的聚酰亚胺纤维的强度达到了5.8 GPa，模量为285 GPa，是目前有机高分子纤维中最高的，该纤维的制备采用二步法湿纺。德国采用共聚方法改善聚合物溶液的可纺性，提高纤维的物理力学性能，得到了力学性能较高的聚酰亚胺纤维，极限氧指数超过60。

5.3 商品化的聚酰亚胺纤维

5.3.1 聚酰亚胺纤维P84

聚酰亚胺纤维自1985年问世以来便成为市场上流行的产品。其主要特点是具有良好的热稳定性和阻燃性。P84纤维与其他纤维不同，其不规则的叶形横截面形成了非常高的纤维表面积系数。无定形的化学结构导致在纤维受热温度超过其玻璃化温度315℃时有较高的潜在收缩性，这可用于生产增高密度的自我支撑结构。

根据这些性质，P84聚酰亚胺纤维主要用于高温滤尘袋，此外，还可用于防护服、绝热材料和密封材料。

（1）概况

聚酰亚胺聚合物属于高性能聚合物，因其优良的耐热性和阻燃性，在许多应用领域处于领先地位。由于货源少以及几种单体成分价格昂贵，加之大多数芳香族聚酰亚胺既难熔又难溶，不易纺制成纤维，聚酰亚胺在工业上的应用仍很有限。经过广泛的研究和开发，聚酰亚胺产品最初由Lenzing公司，即现在的Inspec Fibres公司（奥地利）于20世纪80年代后半期制得。此后，这种性能独特的纤维在很多领域中得到应用，在非织造业中也占有主要地位。

（2）纤维特性

不含卤素的芳香族聚合物是在高极性溶剂中，如DMF或DMAC，由一个酐（BTDA）与芳香族二异氰酸酯缩聚而成（见图3.11-43）。

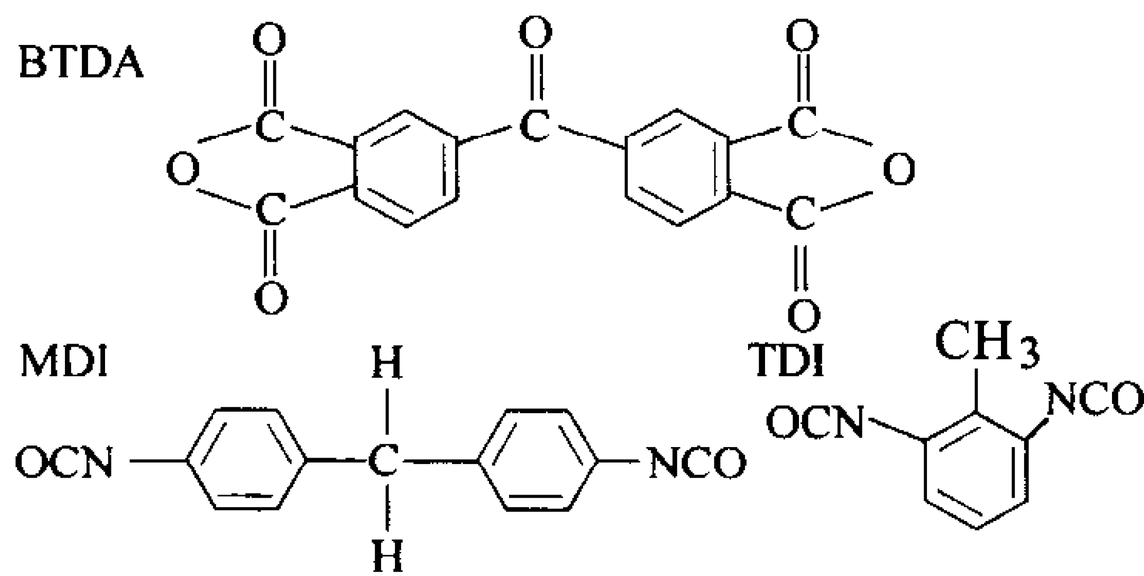


图3.11-43 制造P84聚合物的单体

该聚合物是完全亚胺化的，采用干法纺丝可直接制得纤维，可提供的纤度有1.0dtex、1.7dtex、2.2dtex、2.3dtex和5.5dtex。2.2dtex聚酰亚胺纤维的典型力学性能如下。

强度（干） 3.8cN/dtex

伸长率 30%

收缩率（250℃，10 min） <1%

密度 1.41 g/cm³

极限氧指数 38

这些数值表明P84不能与高模量低伸长的增强纤维相比，但可用于生产具有强力、柔性及耐热性等综合性能的各种纺织品。

完全非晶态的聚合物的热性能由玻璃化温度来表征，P84的玻璃化温度为315℃，纤维可在250℃下使用，纤维不会熔融，但在升华温度下会分解和炭化。图3.11-44所示为P84等温热重分析法（TGA）的分析情况，表明不同温度下纤维质量与时间的函数关系。由图可知，P84在350℃下经3 h后质量损失5%，而在500℃下70 min后质损失可达50%。

聚酰亚胺的另一项特性是其固有的阻燃性。P84的极限氧指数（LOI）高达38，在空气中不燃。图3.11-45所示为不同纤维的LOI值。

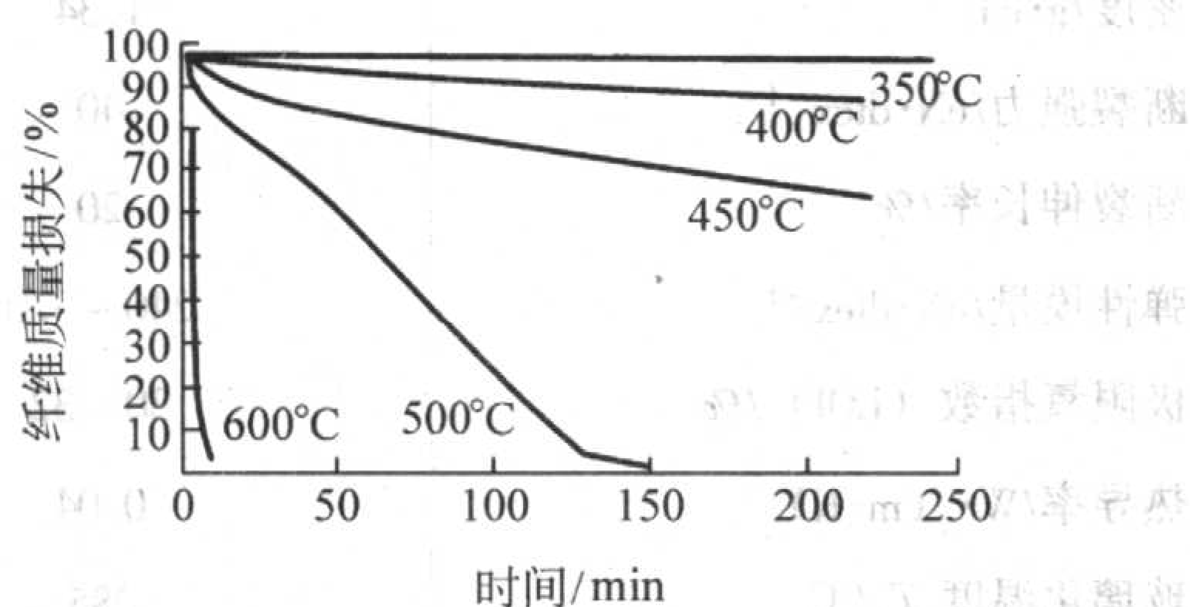


图3.11-44 P84纤维的等温降解

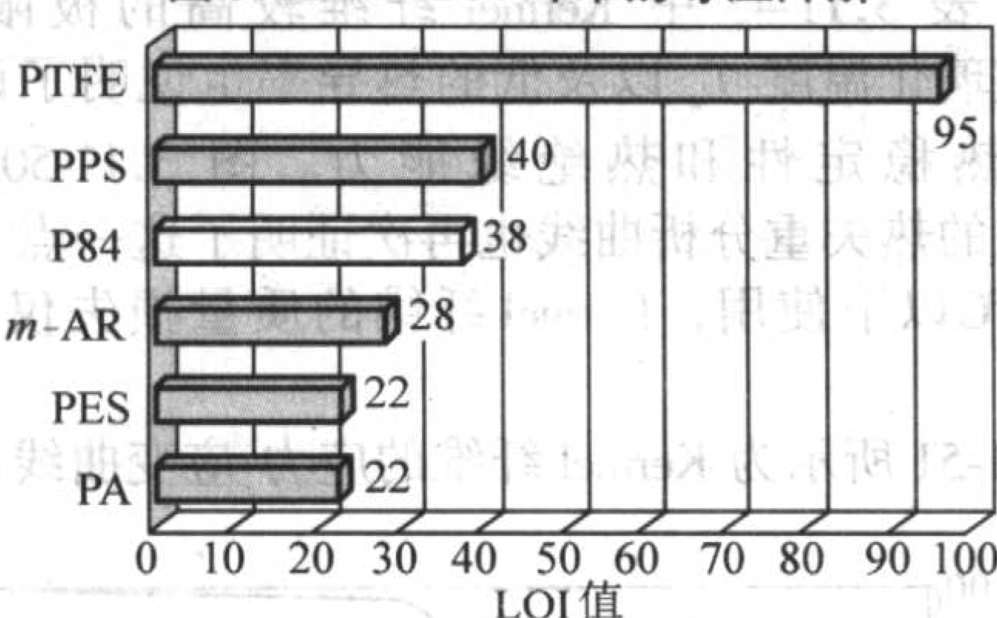


图3.11-45 不同纤维的LOI值

通过纤维的横截面很容易辨认出P84纤维。在纺丝工艺中应用特殊的工艺参数可以获得不规则的纤维截面（见图3.11-46）。与同样纤度的圆形或豆形纤维相比，不规则截面的纤维表面系数更大。



图3.11-46 P84纤维的电镜照片

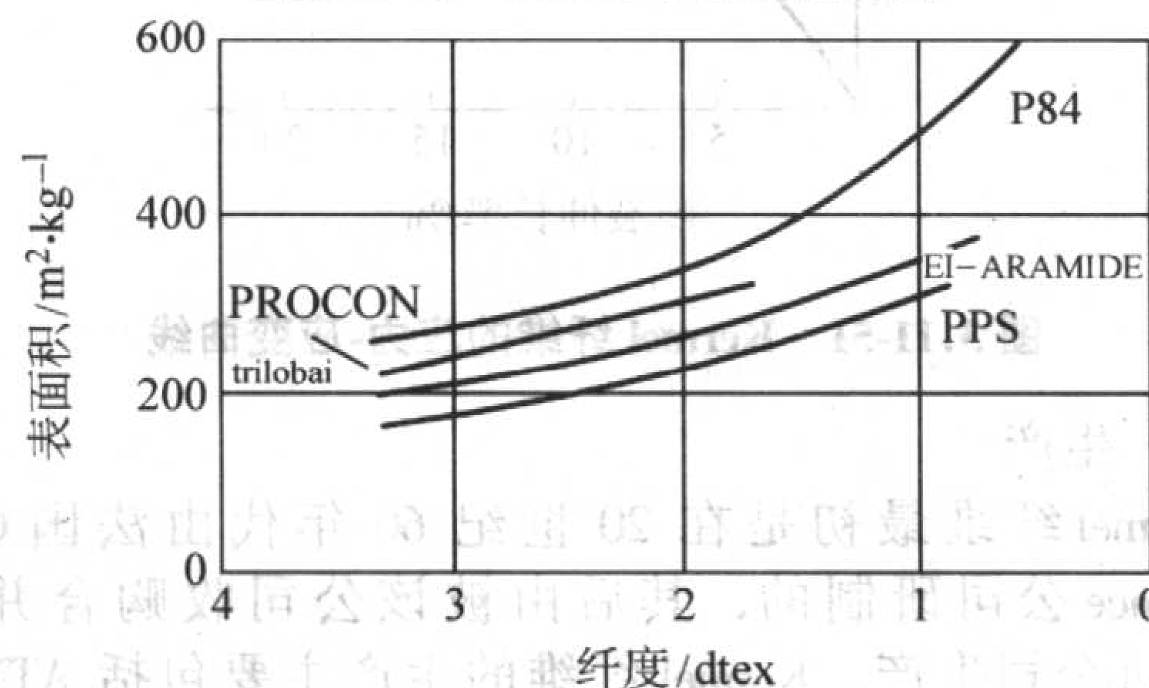


图3.11-47 纤维表面积与纤度的关系

图3.11-47所示为纤维表面积与纤度的关系。2.2dtex纤度的P84纤维的表面积比同样纤度的圆形截面的PPS纤维约大65%。增大的表面积有利于过滤性能，也可制成蓬松值较高的纱和非织造布，用于绝热领域。

P84聚酰亚胺可纺制成纤度从0.6dtex～8.0dtex的短纤维以及1.0～60dtex的复丝。根据聚合物的化学结构，纤维呈黄色。如若需要彩色纤维，则在纺丝原液中加入有机颜料便可获得深色泽。

（3）应用

由于纤维价格昂贵，聚酰亚胺纤维仅用于要求具有热稳定等良好特性的领域。

1）高温过滤 燃烧烟道废气、煤炉、水泥窑或沥青厂中的过滤用布使用P84纤维最为成功，表面系数大于其他纤维，其压力差很小时，过滤效率也很高。使用的过滤介质大多是采用针刺工艺生产的，这些产品可由P84短纤维或复丝制成，也可用Basatt或PTFE（聚四氟乙烯）纤维，还可使用纱布类型的过滤介质。毡的平均定量为500 g/m²，抗拉强力超过800 N/5 cm，透气率为200 L/（dm²·min）。加工工艺中的其他步骤有减少表面绒毛的烧毛工艺以及轧光工艺。也可用PTFE分散剂和氟碳化合物做多种不同的表面处理，改善毡的抗化学试剂、憎水和憎油污等性能。

含P84纤维的过滤介质的优异特性不仅在工业设备中得到验证，而且在受控条件和标准条件下的实验室测试中也得到了证实。图3.11-48给出的是不同过滤介质暴露于含约22.8 g/m³尘埃等杂质的废气中的情况，其中90%的尘埃颗粒小于1 μm。空气按1.6 m/min的流速进入非织造布，经过100 h，以P84为原料的过滤毡在不同压差条件下，过滤性能明显优异，从而减少了脉动清洁循环次数，降低了能耗，也减少了风机功耗。

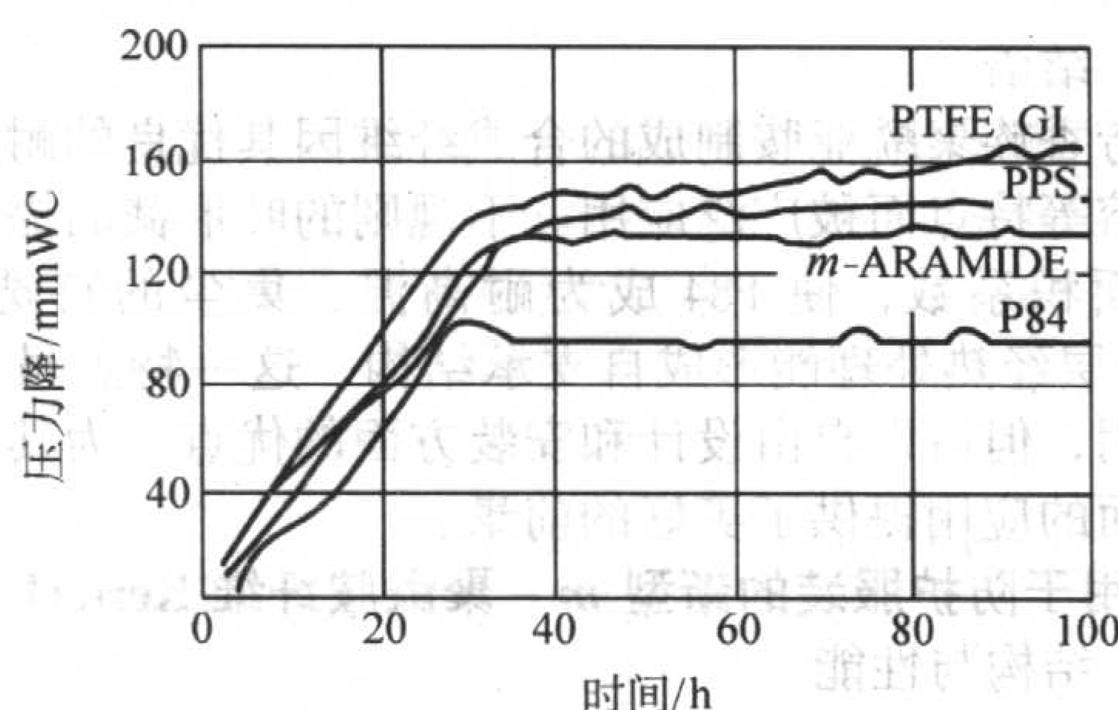


图3.11-48 过滤介质的不同压力

由于聚酰亚胺纤维优良的集尘性能，常将P84与其他纤维混纺，或将其置于废气流一侧制成过滤材料。工业上有将一层聚酰亚胺纤维与PTFE、PPS、间位芳族聚酰胺，甚至PES纤维结合，形成复合结构，并且已申请专利。由P84/PPS组成的复合纤维制成的过滤袋，其使用寿命已超过3.5年。

2）密封应用 浸渍PTFE制成编织充填材料和油浸P84复丝除制成泵的填塞箱和反应器以外，还有将该非织造布用作新型汽车滤油器封口等，过滤管带完全用塑料制成，不含金属。P84的耐高温性和耐热油性，使其被用作封口。P84封口通过将聚酰胺熔入聚酰亚胺毡环而固定在管带上，由于反应温度在250℃范围之内，因而选用了热稳定的P84材料。这种新型滤油器的特点是易用，无害环境，用后的管带废弃物燃烧无灰残留。

3）绝热/结构单元 当温度超过玻璃化温度315℃后，聚酰亚胺会急剧收缩。通过改变温度和初始纤维的构类型（非织造物、织布、针织服等），就有可能生产出轻薄且结构

稳定的织物，不用黏合剂即可达到热塑性塑料 LDPE 的刚性。在热处理过程中产生的高收缩力使单纤维间产生黏合，形成自我支撑的结构。

使用的非织造布，其结构设计是根据毡的密度和厚度、加工温度以及允许的收缩率而定的。半刚性至刚性纤维板的密度可从 0.19 g/cm³ 至 0.96 g/cm³，主要用于橡胶和塑料加工工艺中的绝缘。绝缘板具有耐压性，可类似于木材那样进行机械加工，并且在未绝缘区域很容易装配成绝缘包装。挤压、热定形压缩和注塑铸模等工艺中的绝缘均可使用这种新产品。

中密度 P84 纤维板为金黄色半刚性纤维板，密度为 0.48 g/cm³，厚度 8 mm，抗张模量 216.5 MPa，断裂伸长率 29%，抗压模量 410 kPa，连续使用温度 288℃。其导热性为 25℃下 0.049 K，204℃下 0.063 K。

4）防护服　P84 聚酰亚胺纤维除热稳定性良好及不燃烧以外，手感柔软，因而可被用作防护服材料。自欧洲发布有关消防服的标准后，绝热材料日显重要。就力学和热应力而言，聚酰亚胺纤维的绝热系列产品如 P84 内衬完全符合该标准的要求。

P84 内衬由聚酰亚胺纤维针刺毡构成（定量 200 g/m²），此毡的藏青色面料（110 g/m²）由 33% P84 和 67% 阻燃黏胶构成。柔性的内衬要求能在多次洗涤后仍能防火和防热 。根据防火防护服标准 EN469 标准（EN-336-方法 B，EN367）进行测试的结果如下。

按 EN469 进行测试的原材料组成：Nomex Delta T/A 195 g/m²，Gore－Tex－膜 E89、P84 内衬 310 g/m²。

传热（对流热）EN367：HTI24 为 23 s，HTI24－HTI－12 为 6 s。

传热（辐射热）EN366：t_2 为 34 s，t_2-t_1 为 11 s，传热指数 28%。

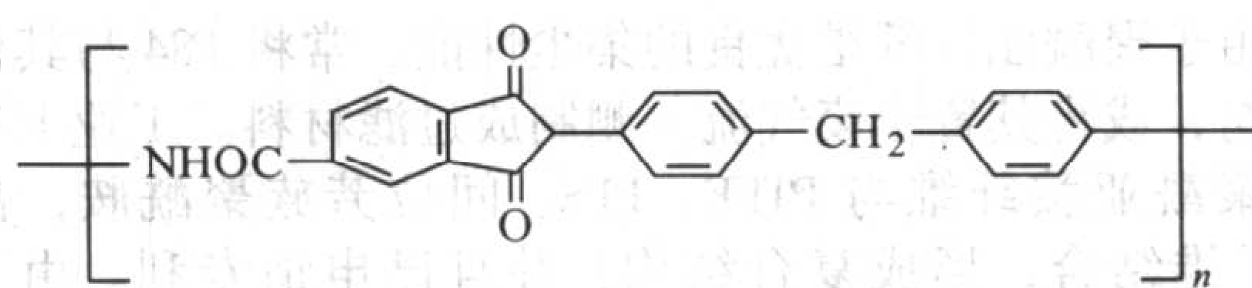
（4）结语

以芳香族聚酰亚胺制成的合成纤维因其优良的耐热、阻燃、不熔等特点而被广泛应用。不规则的叶形截面提高了纤维的表面积系数，使 P84 成为耐高温、集尘的首选纤维。P84 纤维层经热处理能形成自支承结构，这一特点虽未得到广泛应用，但可以自由设计和安装方面的优点，为其今后在绝缘方面的应用提供了美好的前景。

5.3.2　用于防护服装的新型 *m*－聚酰胺纤维 Kermel

（1）结构与性能

Kermel 纤维是一种属于 *m*－芳香聚酰胺类型的聚酰亚胺纤维，其化学结构如下。



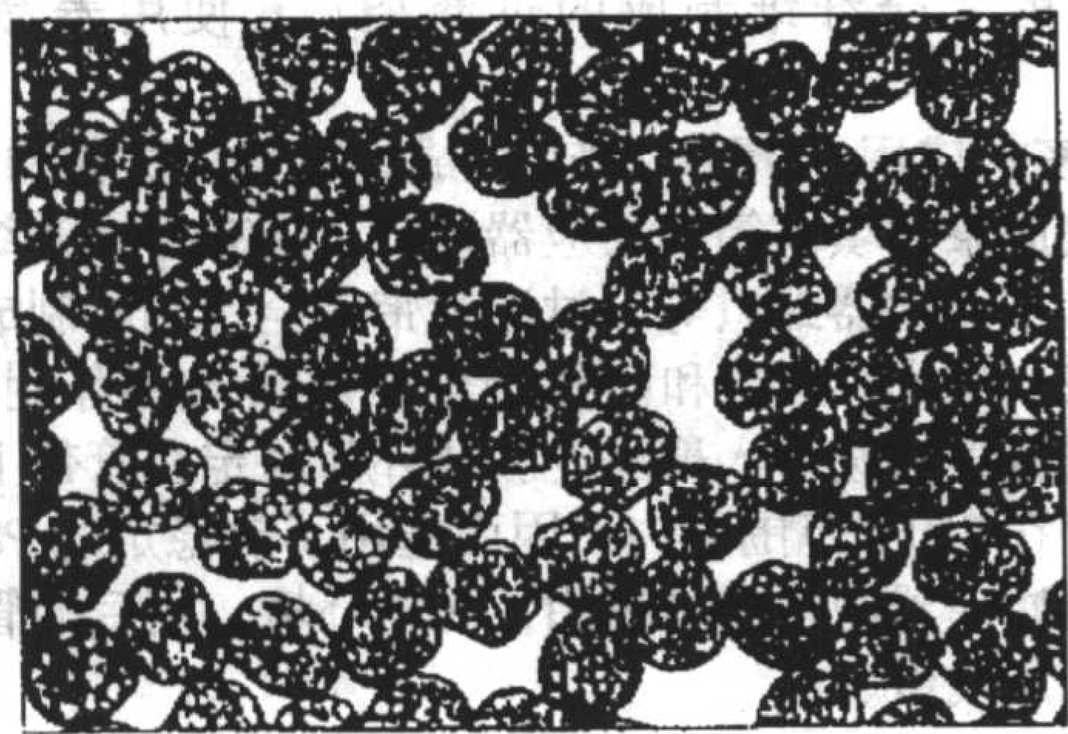


图 3.11-49　Kernel 纤维的横截面

从外观上看，Kermel 纤维是一种有光泽的纤维，Kermel 纤维的横截面接近于圆形如图 3.11-49 所示。由于其特殊的化学组分及结构，Kermel 纤维及其织物具有耐久的阻燃性能，它们不熔融、不续燃、无余灰，具有优异的绝热性能。同时该纤维可被原液染色成各种颜色，其色牢度和耐光牢度也很好。另外，由表 3.11-44 可知，Kermel 纤维的强度不高，接近于天然纤维，从而使其制品具有柔软的手感，再加上良好的热稳定性和耐摩擦、抗化学药品性能以及光滑的外观，使 Kermel 纤维成为一种应用非常广泛的高技术纤维。

表 3.11-44　Kermel 纤维的一般性能指标

性能指标	数值
回潮率/%	4
密度/g·cm^{-3}	1.34
断裂强力/cN·dtex^{-1}	40
断裂伸长率/%	20
弹性模量/cN·dtex^{-1}	240～320
极限氧指数（LOI）/%	30～32
热导率/W·（m·K）$^{-1}$	0.04
玻璃化温度 T_g/℃	285

同时，表 3.11-43 中 Kermel 纤维较高的极限氧指数（LOI）和玻璃化温度 T_g 以及低的热导率也说明了该纤维具有良好的热稳定性和热绝缘能力。图 3.11-50 所示的 Kermel 纤维的热失重分析曲线也再次证明了这一点。由图可知，在 400℃以下使用，Kermel 纤维的质量损失仅在 3% 以下。

图 3.11-51 所示为 Kermel 纤维的应力-应变曲线。

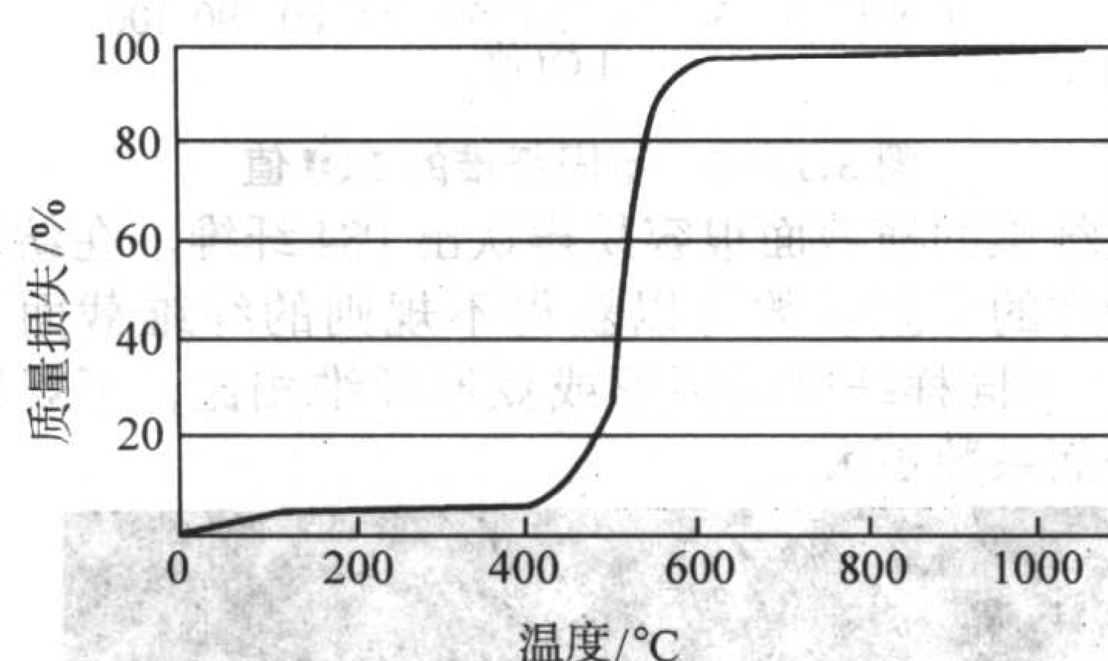


图 3.11-50　Kermel 纤维的热失重分析曲线

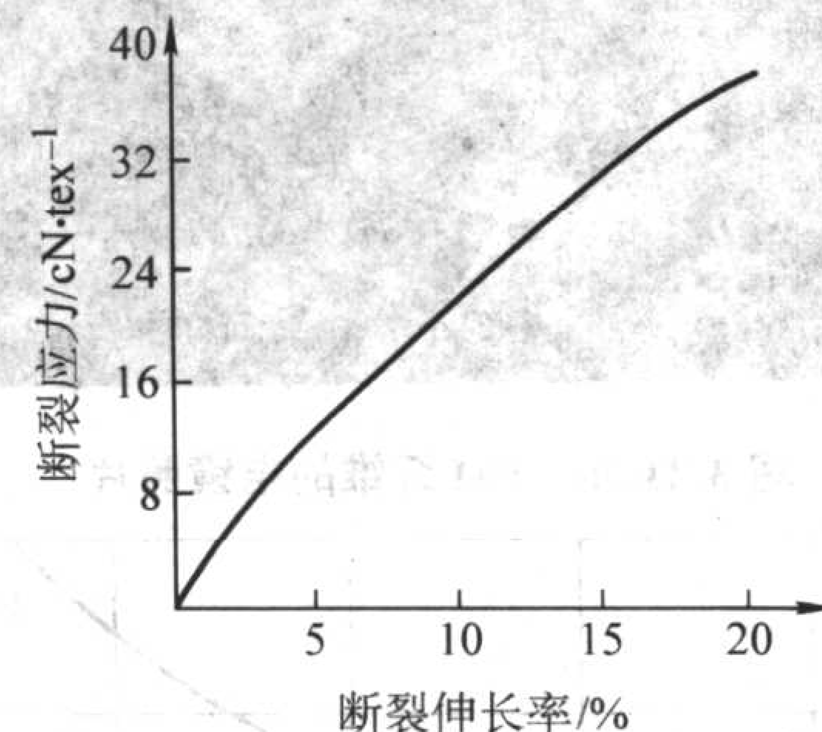


图 3.11-51　Kermel 纤维的应力-应变曲线

（2）生产

Kermel 纤维最初是在 20 世纪 60 年代由法国 Crhodia Performance 公司研制的，其后由被该公司收购合并的法国 Kermel 公司生产。Kermel 纤维的生产主要包括 ATM（三甲基铝）和 MDI（4，4'－二苯基甲烷二异氰酸酯）的缩聚、纺丝、干燥、拉伸、切断等工序。Kermel 纤维的生产工艺流

程如图 3.11-52 所示。

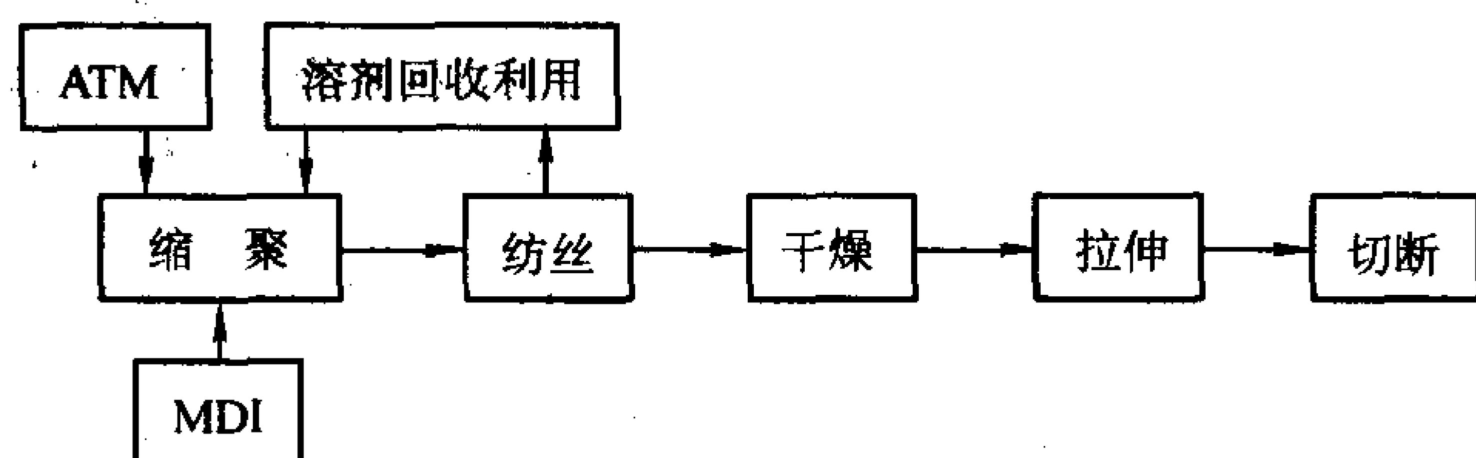


图 3.11-52 Kermel 纤维的生产工艺流程图

(3) 应用

由于 Kermel 纤维诸多优异的性能，而具有广泛的用途。Kermel 纤维可与其他纤维混纺，制成各种纱线，这些纱线可用于芳纶织物及其混纺织物的生产；另外，由 Kermel 纤维制成的防护服可用于消防服、警服等。

1) 出动装备用防护服　通常要求具有能够抵挡 10 ~ 30 s 的热源，并能防止化学品、水等恶劣的工作环境。一般而言，这种防护服大多是用多层织物生产的，如图 3.11-53 所示。多层体系一般包括：外层织物、具有支持作用的功能膜、隔热层（非织造布毛毡）和内层。

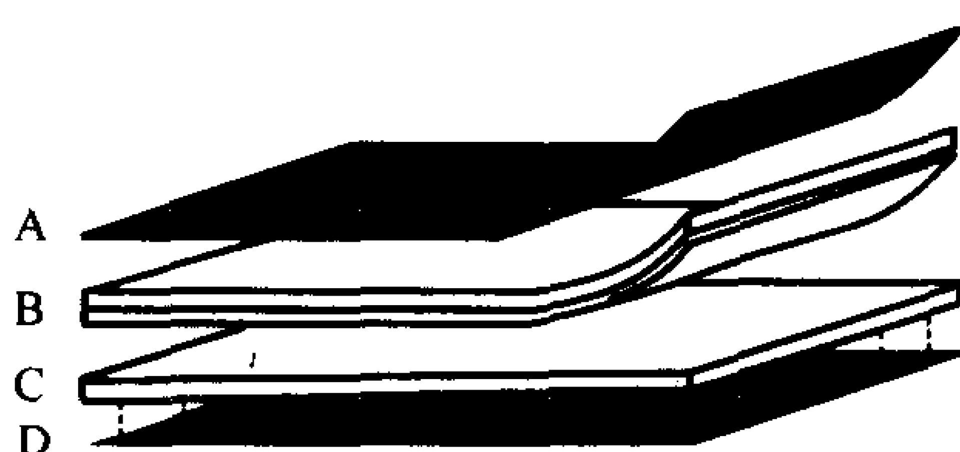


图 3.11-53 出动装备用防护服的多层体系结构示意图
A—外层织物；B—具有支持作用的功能膜；
C—隔热层（非织造布毛毡）；D—内层

对于这种出动装备用防护服的外层织物，其所要求的优异的热稳定性以及高的强力可通过高含量的 p－芳族聚酰胺来获得。但是，做到这一点还远远不够，因为还存在洗涤后外观变化（如原纤化现象）以及在紫外线、磨损等作用下的老化等问题。

通过适当的工艺，使 Kermel 纤维与其他纤维（如高强 p－芳纶、阻燃黏胶纤维）混纺，可生产出具有高防护性能的纱线和织物。表 3.11-45 比较了几种芳族聚酰胺纱线的性能。

表 3.11-45 几种芳族聚酰胺纱线的性能比较

项目	p－聚酰胺	m－聚酰胺	混纺纱	包芯纱
断裂强力	★★★	★	★★	★★
经紫外线照射后的断裂强力	★	★	★	☆☆
原纤化现象	★	★★★	★	☆☆
耐磨牢度	★	★★	★★	★★
燃烧性能	★★★	★★★	★★★	★★★
热稳定性能	★★★	★★	★★	☆☆☆

注：★或☆越多表示性能越好，此外，☆表示具有优、劣性能互补的协同效应。

利用 Kermel /HTA 制成的防护服装特别适用于高危险性的场合，如灭火行动。这种纱线是以高强芳纶 p-HTA 为纱芯，以Kermel 纤维为皮层的包芯纱。由 3.11-46 可知，这样的组合将Kermel 纤维和芳族聚酰胺的优点集于一身，芯层的高强芳纶 p-HTA 具有很好的机械强度和耐高温性能，而外层的Kermel 纤维则具备耐磨、耐洗和防紫外线照射的特点。其中 100% m-聚酰胺纱显示出最理想的强度（如抗拉强度、撕破强度和耐磨损性能），完全可以满足EN469 的要求。另外，由图 3.11-54 和图 3.11-55 中的结果也可得出，紫外线对于其所制成的防护服的影响是微乎其微的。同时，这种服装还具有很好的热稳定性、高的舒适性和长的使用寿命。此外，还具有耐久的抗静电性能，易于保养且可机洗。

表 3.11-46 Kermel/HTA 包芯纱的性能

项目	EN 469	包芯纱 Kermel/HTA 64/36	混纺纱 m－聚酰胺/p－聚酰胺 77/23	纱 100% m－聚酰胺
断裂强度/N	450	2 200	1 300	900
撕破强度/N	25	220	57.5	45
耐磨损次数/次	30 000	>40 000	>40 000	>40 000

对于这种 Kermel/HTA 包芯纱制成的防护服，已经在英国的北爱尔兰、西米德兰郡和西约克郡，法国的多个城镇，澳大利亚的墨尔本，南非的开普敦，西班牙的马德里以及日本的名古屋和大阪等国家或地区得到应用。

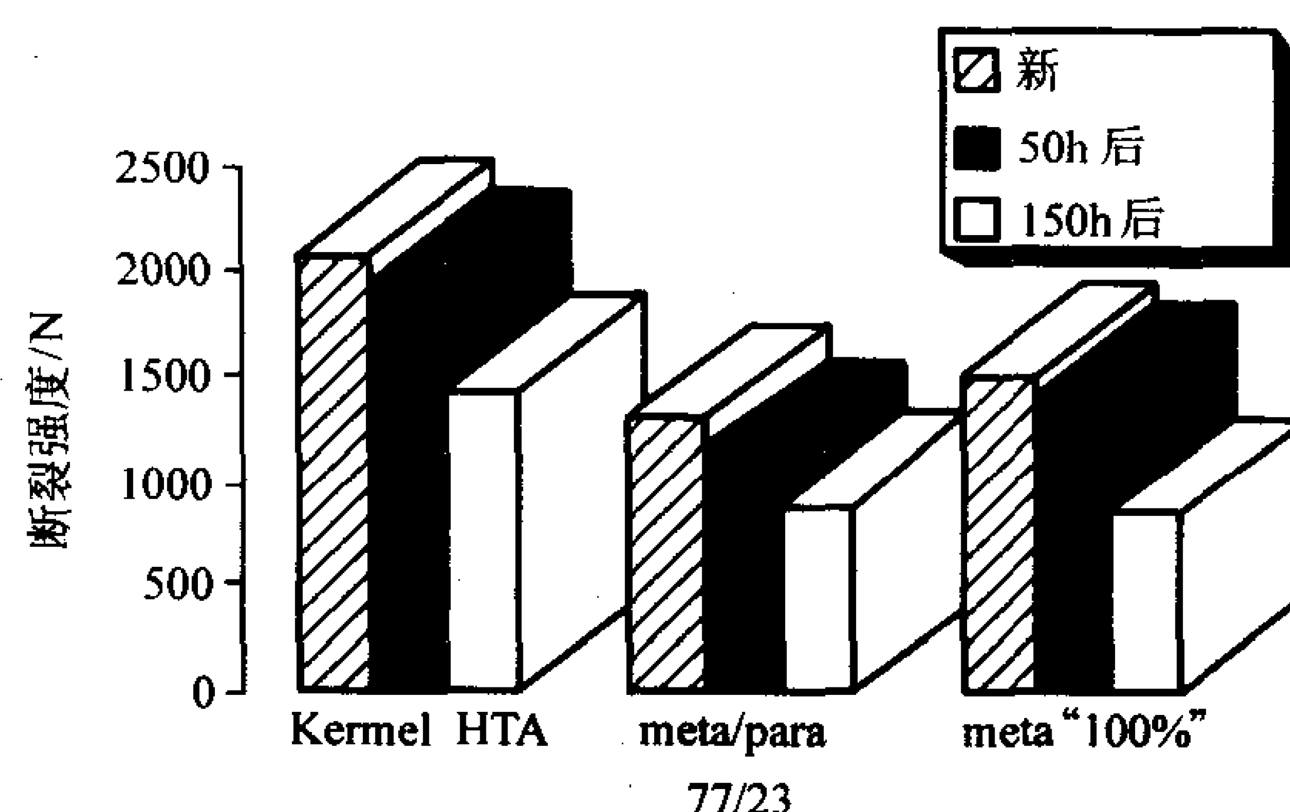


图 3.11-54 经紫外线照射后几种纱的断裂强度

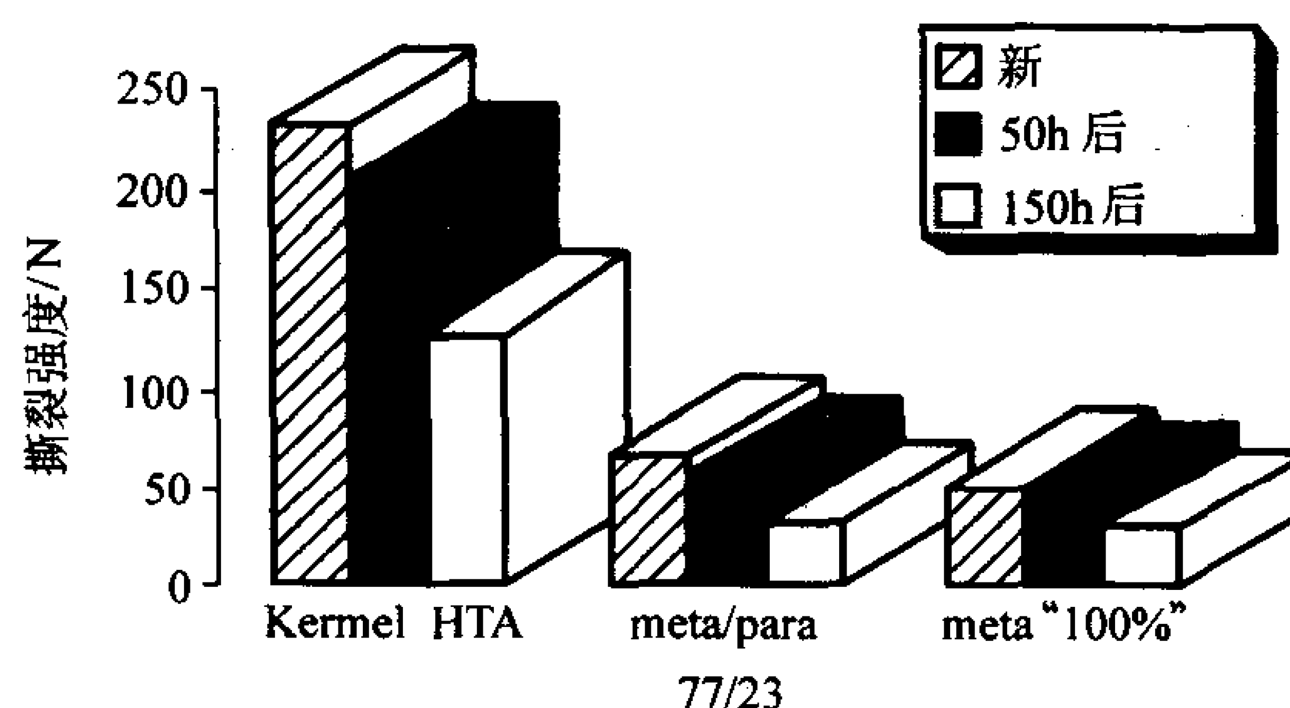


图 3.11-55 经紫外线照射后几种纱的撕裂强度

2) 一般防护服　Kermel 纤维为高科技的 m－芳族聚酰胺纤维，主要用来制造耐高温的防火服装，可用于制造消防人员（如套裤、罩衫、头盔、手套）、警察（如罩衣、外衣、内衣）及军人的制服（飞行衣、坦克车、NBC 防护罩等）。此外，在工业用服装上，Kermel 纤维也有着重要的应用，如工作服、防护手套等，可用于炼油厂、发电厂、化工厂等，其具有多种适应性，可在极恶劣的环境下工作时穿着。

Kermel 纤维与阻燃黏胶纤维的混纺品可以供给成衣制造业生产平常穿着用的耐久工作服，以便保护人体不受火焰、热源、炽热小球（电火花）和电弧的伤害，而且其织物柔软的手感和良好的柔曲性能，使其在与皮肤接触时让人有舒适感，再加上优良的吸放湿性能也使其具有很好的穿着舒适性。Kermel 纤维与阻燃黏胶纤维的混纺品可以具有多种不同的平方米重，从而使其制成的服装具有最佳的适穿性，而且易于保养，即使经洗衣机多次洗涤，也能保持良好的外观。

(4) 结语

Kermel纤维是一种独特的具有高技术含量的阻燃纤维，是纤维高性能化与良好的纺织加工性和服用性的完美结合。目前，Kermel纤维研究和发展的方向就是原液混合着色。如前所述，Kermel纤维优异的热稳定性能和耐久的阻燃性能等特点将使其在世界防护用纺织品中发挥越来越大的作用。

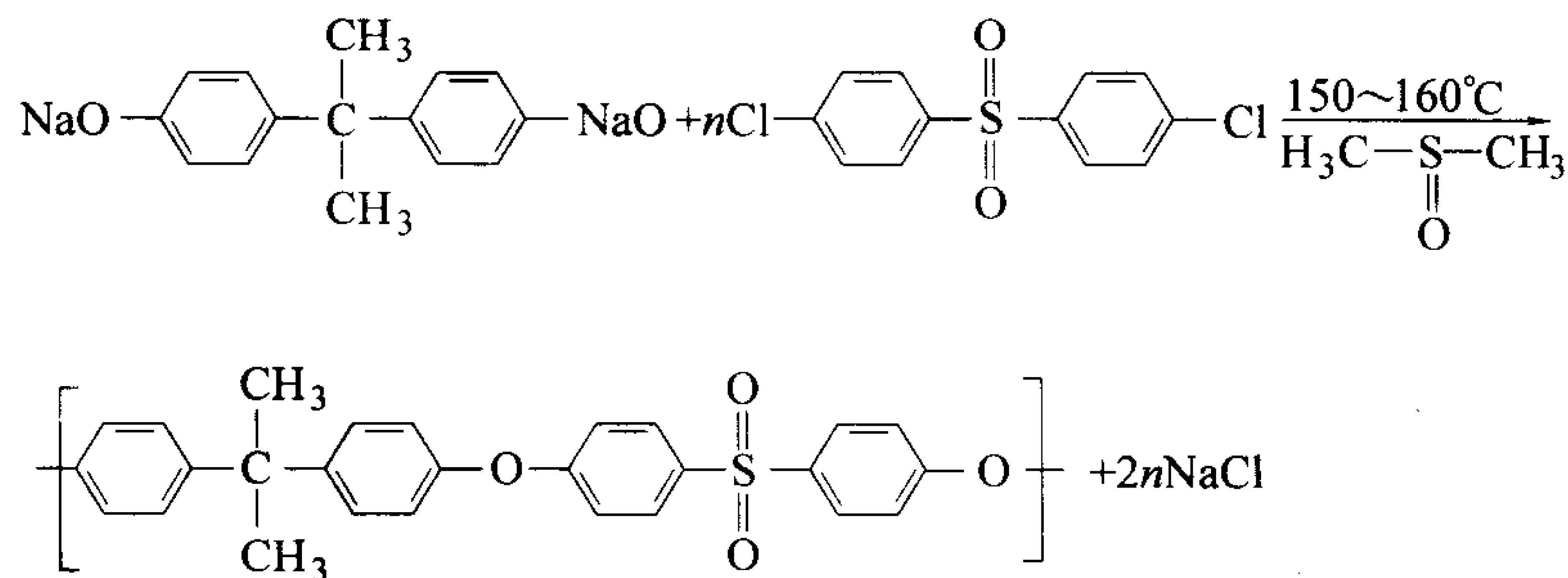
6 聚砜（PSF）中空纤维

6.1 聚砜中空纤维的制备

6.1.1 聚砜树脂的合成

(1) 双酚A型聚砜的制备

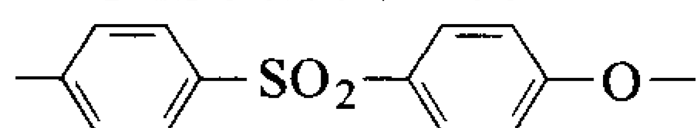
合成双酚A型聚砜的单体是双酚A和4，4'-二氯二苯基砜。制备聚砜时，先由双酚A与NaOH或KOH水溶液反应生成钠盐或钾盐，再由双酚A盐与4，4'-二氯二苯基砜在二甲基亚砜溶剂中反应。在反应釜内加入计量的溶剂二甲基亚砜、甲苯、双酚A和浓碱（摩尔比为1:2.02），在氮气保护下蒸汽加热，进行成盐反应。成盐反应中利用甲苯与水形成共沸物以便将副产物水除去，避免水在聚合阶段使聚合物降解。在120℃通入氮气，加入与双酚A等物质的量的4，4'-二氯二苯基砜，升温至100~110℃，停止加热。此时反应为放热反应，体系自动加热至160℃，维持反应体系在150~160℃继续反应3 h。反应终止后，釜内通入压缩空气，将黏稠状树脂从料孔挤出，压入水槽中，聚砜即成白色细条状树脂析出，再经粗粉碎及热水煮沸，抽取溶剂二甲基亚砜、过量的碱及盐类等杂质。缩聚反应中的副产物NaCl对制品的性能尤其是电性能的影响很大，必须严格洗涤除去。浸泡后的条状料再经粉碎，用稀盐酸水煮，再于沸水中煮洗几次，烘干、造粒，即得成品聚砜树脂。两步法比一步法制备聚砜的优点在于避免产生对设备腐蚀性很强的HCl副产物的出现。其合成反应式如下。



聚砜：$n=50\sim100$

(2) 聚醚砜的制备

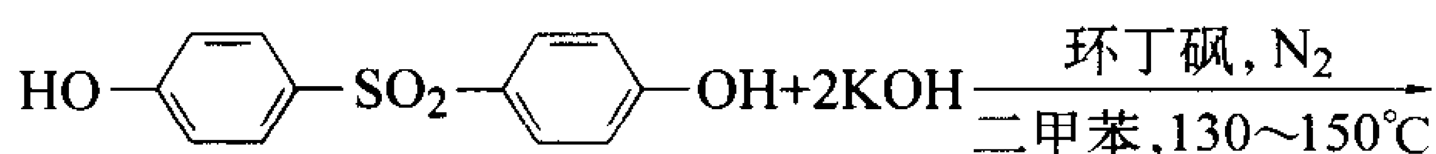
聚醚砜的分子链重复结构单元为：

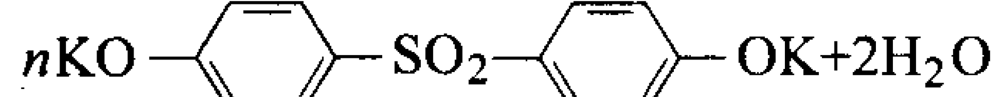


其合成路线很多，工业化的路线通常有两种，即脱盐法和脱氯化氢法，这两种方法均为溶液缩聚。

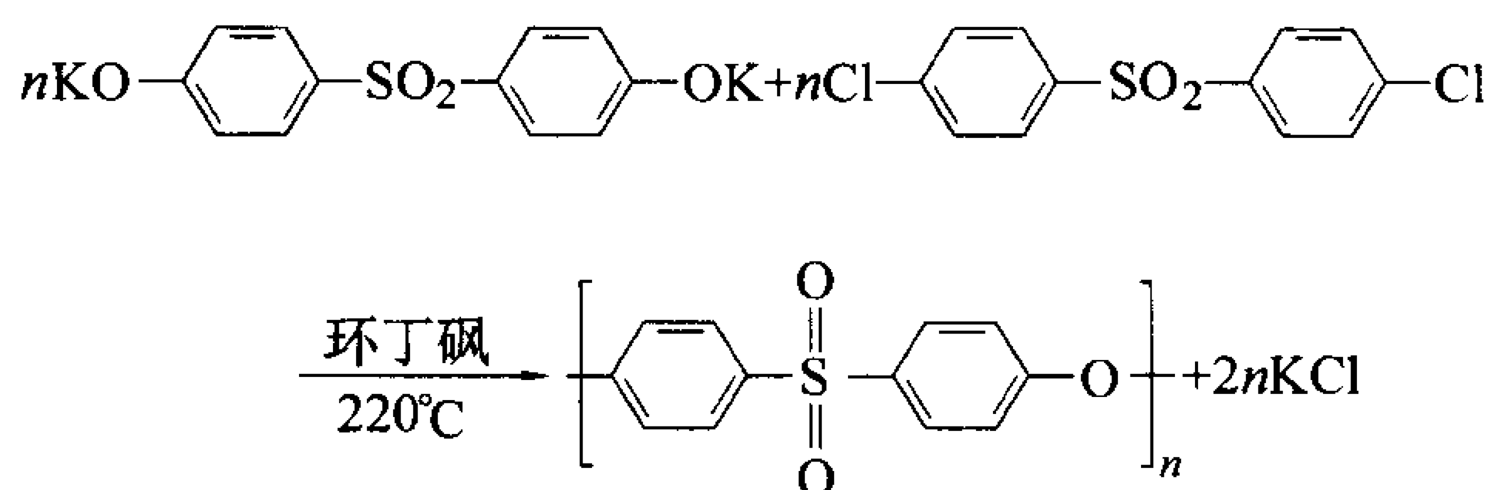
1) 脱盐法 是将单体双酚S（4，4'-二羟基二苯砜醚）在溶剂环丁砜中加热溶解，再加入带水剂二甲苯、强碱KOH并通入N_2，在130~150℃下进行成盐反应，然后再加入4，4'-二氯二苯砜于220℃下进行溶液缩聚，最后加入稀释剂环丁砜、封端剂三氯甲烷、稳定剂磷酸三苯酯，经过沉淀、水洗、干燥、挤出造粒等工序得到成品。其反应式如下。

成盐反应

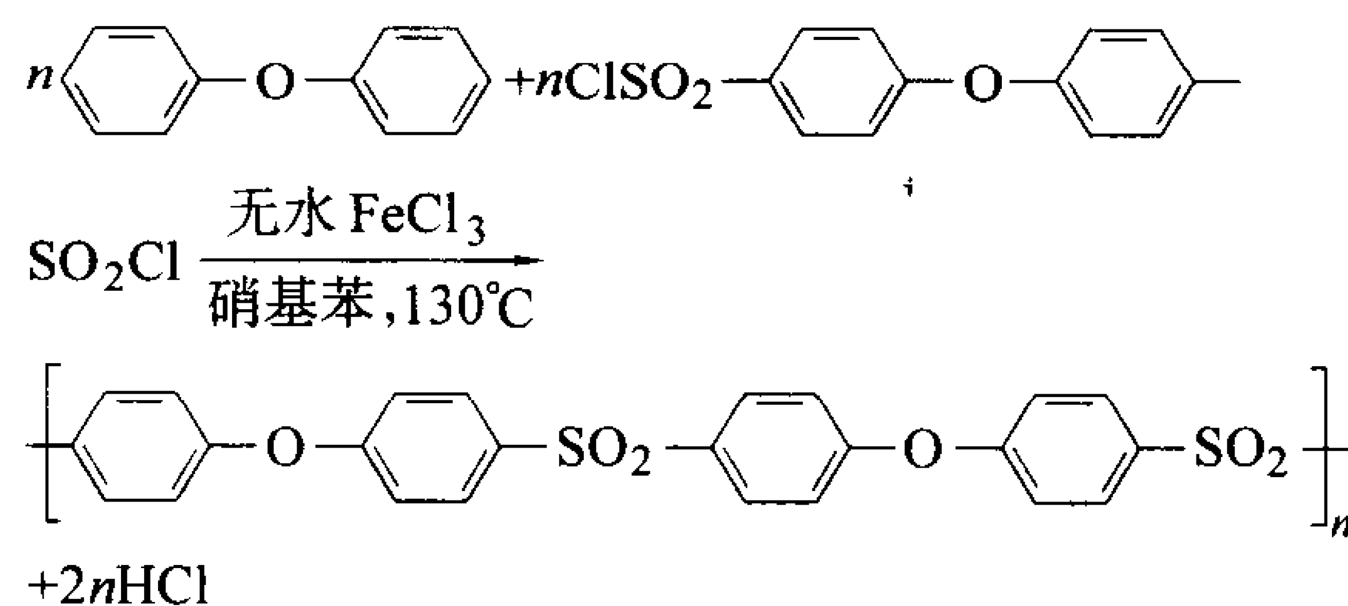




缩聚反应



2) 脱氯化氢法 是将单体4，4'-双磺酰氯二苯醚溶于硝基苯中，然后在$FeCl_3$催化下与二苯醚进行Friedel-Crafts反应，反应式为：



或者将4-单磺酰氯二苯醚溶于硝基苯中，然后在无水$FeCl_3$催化下进行自缩聚，反应式为：



上述两种方法相比，脱氯化氢法具有单体制备较简单、反应较平稳、成本低、工序少等优点。但由于Friedel-Crafts反应存在使苯环对位、邻位和间位上氢被取代的可能性，因此聚合物的支化程度较高，加工性较差，而且该法对设备腐蚀很严重。而脱盐法只要控制住双酚S中2，4-二羟基苯砜醚的异构体含量，即可得到分子链结构规整的全对位产物，使聚合物的流动性和抗冲击强度提高。脱盐法的缺点是工序繁多，成品的提纯较为困难。

6.1.2 聚砜中空纤维的成形

(1) 喷丝板

聚砜中空纤维膜就其截面中空圆形而言，属于一种异形

纤维；就其性能而言，属于功能性特种纤维。为使聚砜中空纤维在一定的压力下具有良好的渗透和渗透选择性能，要求其具有理想的微观结构，纤维表面层有孔径为 3.0～100.0 nm 的微孔和适当的中空度，圆整的内外孔的截面形状。膜用中空纤维不同于一般服装用中空纤维，由于纤维的截面形状直接影响中空纤维膜的分离能力、透水速率、承压能力、使用寿命等方面的使用性能，所以对纤维截面形状的要求十分严格。特殊的功能和截面形状决定了聚砜中空纤维膜要采用特殊的致内孔喷丝板。

纺制中空纤维的困难在于：流体在力平衡状态时总是使表面自由能趋于最小，纺丝液脱离了刚性界面（喷丝孔道）的束缚离开喷丝头后，由于表面张力的作用，总是使自己表积趋于最小而向中心密合形成圆柱状细流。为了避免纺丝液固化前的中心密合，在适当利用纺丝液挤出喷丝头时的挤出胀大作用的同时，在纺丝液细流内施以致孔外力，或改变喷丝孔道的截面几何形状，使纺丝液受到不对称的导向力，在纺丝液挤出喷头的瞬间使纤维形成具有圆环形截面的中空纤维。一般常采用以下几种方法。

1）插人管喷丝孔式　在喷丝孔中心，插入一个中空的细管或针状物，将惰性气体、液体通过该中空管，以保持丝的连续中空和圆形结构，以控制纤维中心的凝固。以胶囊的形式包裹气体、液体或固体，形成所谓的负载中空纤维。这种形式的喷丝头用途最广，它可以用于湿法、熔纺法、干法、干喷湿纺。该方法的优点是：易形成内孔，并可通过控制中心插入管的进气、液量来调节纤维的中空度。如果内外管同心度好，纤维的截面形状是很理想的。但由于插入管喷头的加工、装配难以达到内外管同心，因此纤维易呈偏心状。微量进气、液的控制要求灵敏、准确，这对于黏度低的制膜液尤为重要。从扩大生产能力的角度来看，插入管式喷头的应用尚受到一定的局限。

2）C形喷丝孔式　高聚物纺丝液或熔体挤出通过C形喷丝孔后，就在C形的两端结合起来，形成圆滑完整的中空丝。保持纤维中空的空气在结合点至C形缝之间吸入，因此它不需要注入纤维中心孔气体装置。这种形式的喷丝头可用于熔纺法和干喷湿纺法。

为减少纺丝液的流动能量损失，使纤维挤出均匀，导孔的直径小些为好，但导孔过小，加工3个C形微孔就有困难，因此可选择导孔直径为 3 mm。

导孔底面型成的圆锥角为 180°时，纺丝液从导孔进入微孔时流型急剧改变，吸收较大的形变势能，该势能一部分变为动能，增加了纺丝液的流速，一部分变为弹性势能储存于纺丝液内，由于C形微孔很短，纺丝液停留时间有限，弹性势能来不及消耗，如果在离开喷丝板时超过一定限度，就会造成熔体的破坏，使纺丝液呈湍流态，甚至使纺丝中断，此现象称为熔体破裂。如果纺丝液进入微孔前有一过渡，即导孔和微孔间形成一锥形角度，则纺丝液是逐渐形变，吸收能量不大，不易超出临界值而造成熔体破裂，所以选择圆锥角为 90°。

微孔的几何尺寸计算见式（3.11-8）和式（3.11-9）：

$$d_1 = 4r \qquad (3.11\text{-}8)$$

$$r = F/\Pi \qquad (3.11\text{-}9)$$

式中，d_1 为当量直径；r 为水力半径；F 为开孔总面积；Π 为开孔周边总长。

依据经验认为 F 为 0.3～1.5 mm²，d_1 为 0.25～0.40 mm 时，纤维成形情况较好。结合中空纤维的直径要求选择外孔直径为 1.5 mm 左右，缝宽为 0.15 mm 左右，通过计算 F、d_1 均在经验值之内。在保证成形的前提下，C形孔的间隙尽可能大些为好，这既有利于吸进空气，支撑内孔，又可增强喷丝板强度，延长使用寿命，选择间隙尺寸为 0.1～0.14 mm。

微孔长径比：纺丝液进入C形孔时流型急剧变化，使纺丝液内储存的弹性能增加，如果微孔长度增加，则使弹性能得到较好的松弛，这就有利于消除出口区的不稳定流动，可提高纤维的均匀性和喷丝板的强度。经验认为长径比最好为 2～4，纺丝液黏度愈高，长径比应愈大，黏度较低时可适当小些，因为一般制膜液黏度不大，而较深的微形C孔加工也有困难，因此，喷丝板的微孔长径比为 0.33 左右时为宜。

喷丝板材料及加工要求：考虑加工方法，以及喷丝板材料需具备耐热、耐腐蚀、承压能力强等要求，选用 1Cr18Ni9Ti 为喷丝板材料。C形中空纤维喷丝板不同于一般圆孔，喷丝板阻力很大，所以设计压力要大些，应选用 2 kN。根据工作状态，喷丝板的应力 σ_τ 不超过材料的许用应力 $[\sigma]$，见式（3.11-10）：

$$\sigma_\tau = 0.167PD^2/\phi H^2 \leqslant [\sigma] \qquad (3.11\text{-}10)$$

式中，ϕ 为开口削弱系数，$\phi = D - \Sigma d/D$；D 为板直径；H 为板厚度；d 为径向孔分布总和。所以 $H = D\sqrt{0.167P/\phi\,[\sigma]}$。

根据计算 $H = 8.84$ mm，因此板厚选为 10 mm。

从设备通用化、标准化、系列化以及配套设备能力来看，喷丝板直径选为 52 mm，开孔数为 6 孔（就纺丝情况看，尚可扩大为更多的孔数）。6 孔在 ϕ5 mm 圆周上均布；为便于观察纺丝液喷出板孔时的情况和便于处理板面异常情况，喷丝板外形为凸缘形。

（2）熔法纺丝

发展热稳定性高的聚合复合材料要以热塑性基体为主，在用热塑性的聚砜高黏熔体对增强材料进行浸渍时很困难，人们关注的是制备有足够强度的聚砜基体丝，然而湿法成形的这种纤维的力学性能很差，实际上不可能进行纺织加工，采用由熔纺纤维为基体的半成品织物是最有前途的方向之一。在这种半成品织物中基体相与增强相分布极为均匀。在此类半成品压制过程中，基体纤维受到温度和压力的双重作用而熔融，且熔化的聚合物可浸透增强纤维。

在设备上采用预制的系列喷丝头纺制中空单丝，从而确定出熔纺单丝成形时的主要工艺参数。工艺过程的参数和中空单丝的几何特征见表 3.11-47。

表 3.11-47　聚砜中空单丝的特性

成形温度/℃	熔体压力/MPa	单丝成形速度/m·min⁻¹	单丝外径 d/μm	壁厚/μm	外径/壁厚
285	1.2	3.8	339	53	6.4
295	1.0	7.3	240	45	5.3
310	0.9	16.5	165	25	6.5
320	0.6	17.0	136	21	6.5
330	0.5	18.8	127	28	7.0

低于 285℃时聚合物黏度剧增且成形困难，而温度达到 330℃时热裂解明显加速，产生小气泡致使断头增加。为防止聚合物水解，聚砜树脂在 150℃的真空烘箱内干燥 5～6 h。

熔纺中空丝不像湿纺中空丝那样具有微孔结构，因此并不适合用它制成半渗透超滤膜。同时熔纺中空丝具有的令人满意的力学性能使之可用来加工成输送液体或气体的耐热毛细管。

纺制复丝时纺速为 90 m/min，喷丝头规格为 0.4 mm、12 孔。成形时熔体温度为 29℃，挤出量 4.8 cm³/min。纺丝制得的复丝由 12 根单丝组成，纤度为 2 000dtex。复丝的力学性能见表 3.11-48。

表 3.11-48 复丝的力学性能

线密度/dtex	强度/cN·dtex^{-1}	断裂伸长率/%
1 900	0.62	370
500	1.15	355
320	1.35	330

由表 3.11-47 可知，纺出丝条的力学性能完全能满足进一步在纺织设备上织造加工的要求。

(3) 干喷湿纺纺丝

干喷湿纺法在中空丝的挤出和凝固阶段要注意控制多种工艺参数和它们之间的相互作用。需控制的参数包括纺丝液组成、纺丝液黏度、纺丝液温度、纺丝液泵出速度、凝固剂的组成（内用和外用）、喷丝板到凝固浴的距离、纤维中心孔介质的流速、凝固浴温度、纤维的拉伸速度（卷绕速度）等。

中空纤维的尺寸、纤维的形态、纤维的性质和纺丝工艺参数之间的相互关系，可由聚砜/聚乙烯吡咯烷酮（PVP）/二甲基乙酰胺（DMAc）所组成的纺丝液纺制聚砜中空纤维来说明。需要指出的是，中空纤维中心孔的液体流速和液体组成，对纤维成形的最初阶段来说是非常重要的。例如，纺丝液挤出喷丝孔就立刻与中心孔中的凝固剂相互作用（凝固剂可为液体也可为气体），并且初生态纤维中心孔中的压力可以决定初始纤维的直径。对于某些组成的纺丝液来说，纤维中心孔内存有干燥的氮气或矿物油，它们的作用是为了在纤维拉伸和凝固时保持中空丝的圆整度而不扁掉。如果中心孔内的凝固剂是一种强凝固剂，那么纺丝液在喷丝孔处就会立刻凝固，在这种情况下就形成了纤维内部皮层，这种纤维的伸长率相当低。

纺制中空纤维时内用和外用凝固剂相互配合，即可制得各种用途的一系列纤维壁形态的中空纤维产品。制造中空纤维时最主要的两条原则是：初生态的纤维壁如果与强的凝固剂相接触则生成皮层；皮层的性质、孔隙率、微孔的形成、纤维的形态等主要由纺丝液的组成来决定。

为了增加纺丝液的黏度，可加入既溶于高聚物的溶剂又溶于凝固剂中的高分子物质作为添加剂，以增加纺丝液的黏度。例如，聚砜是一种性能优良的平板式过滤和超滤基质材料，以二甲基甲酰胺（DMF）作溶剂，聚砜含量为 13%～16%（质量分数）的溶液即可浇铸成平板膜。然而如此低的纺丝液粘度是不能纺制成中空纤维的。如果在聚砜的纺丝液中加入 PVP（聚乙烯吡咯烷酮），即可增加纺丝液的黏度，满足纺丝时保持纤维连续中空的需要。将中空纤维置于水凝固浴中时，由于 PVP 溶于水，所以它就在水凝固浴中被溶解出来，中空纤维壁就成为一种多孔、憎水的基质材料。其孔隙率、结构可借助于聚砜/PVP/DMF 配比的变化来控制。

1) 纺丝液的配制　原料的质量配比如下。

二甲基乙酰胺（DMAc）	60%～70%
聚砜＋添加剂	30%～40%
聚砜/添加剂	1.6～2
添加剂	PVP 或 PEG（聚乙二醇）

按上述配比，先将 PVP 加入 DMA 中，加热至约 40℃搅拌，使其完全溶解。然后再加入聚砜树脂搅拌加热至 70～100℃。在此温度下继续搅拌 10 h 以上，使三组分溶液充分混合和溶解，最后就得到微透明状三组分溶液。将该溶液过滤、静置、脱泡，保持在一定温度备用。

2) 纺丝设备及工艺　聚砜纺丝的设备和流程示意图如图 3.11-56 所示。

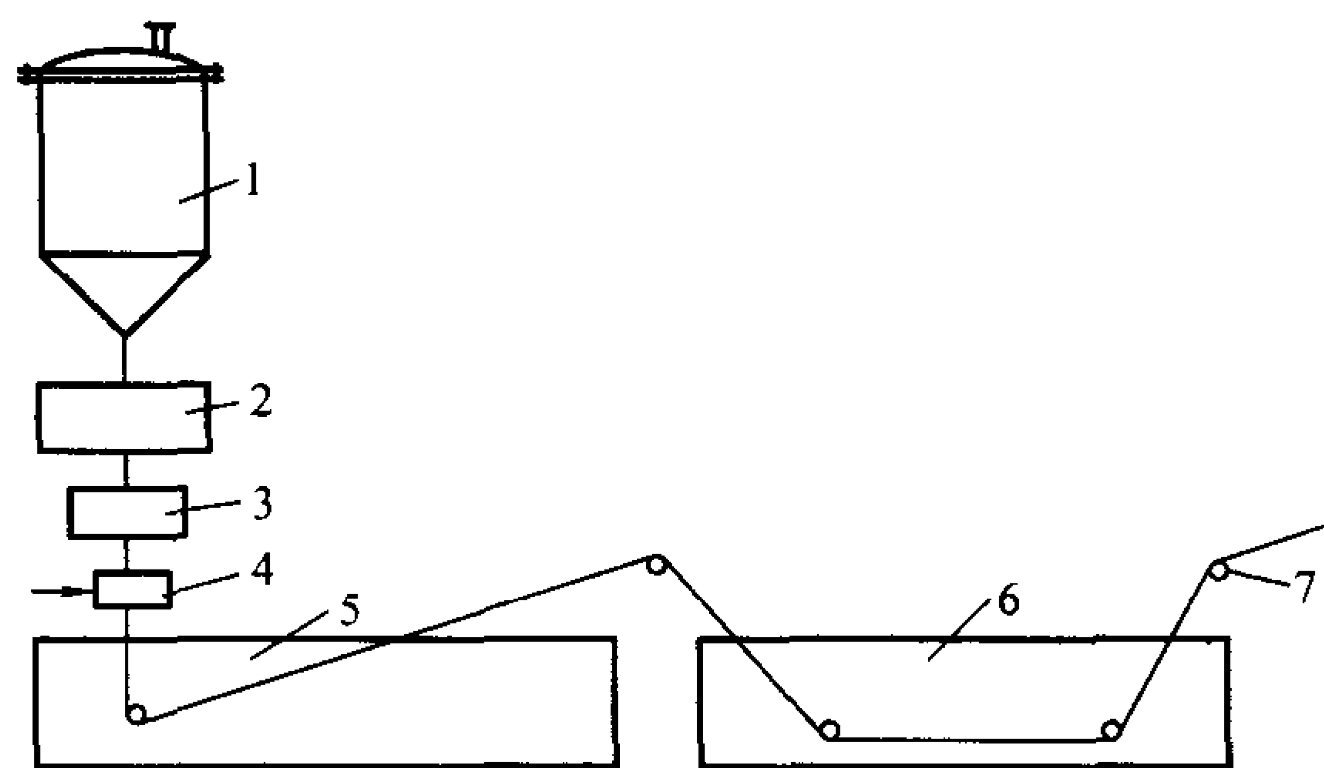


图 3.11-56 聚砜纺丝工艺流程图

1—纺丝液；2—计量泵；3—过滤器；4—喷丝头；5—凝固浴；6—水洗浴；7—卷绕装置

纺丝工艺条件如下。

纺丝液温度	40～60℃
喷丝板至凝固浴距离	10～40 mm
凝固浴温度	0～30℃
水洗浴温度	10～50℃
卷绕速度	25～60 m/min
喷丝速度	5～15 m/min
喷头形式	C形或插入管式喷丝板
中空纤维外径	300～1 000 μm
中空纤维内径	100～600 μm
料缸温度	40～60℃
中心孔进气方式	自然吸入或压入
中心孔凝固剂	空气或水与 DMA 的混合液

应用上述工艺设备及参数，将纺丝液用氮气压入计量泵，再用泵压入过滤器，最后到达喷丝头组件的喷丝板。当纺丝液出喷丝孔后即形成初生态中空纤维。挤出的纤维于空气中暴露蒸发，使初生态的纤维形成具有一定分离能力的致密皮层，然后进到凝固浴中进一步固化成形。在此过程中，由于溶剂和水溶性添加剂被水萃取出来，使纤维形成多孔海绵状结构（具有较大的透水能力）。纤维经进一步水洗，最后卷绕在筒子上保持湿态备用。

纺制的中空纤维，在粘接组装成超滤器之前还必须进行处理，也就是所谓的增塑处理。把湿的纤维置于一定浓度的处理液中（处理液一般为甘油、聚乙二醇等含亲水基团的化合物），浸泡一定时间后取出纤维，再用离心机甩去多余的处理液，然后就可以用环氧树脂把处理好的纤维按超滤器的规格要求进行黏结。

6.1.3 纤维的性能及其测定

制备并组装好的中空纤维超滤器，应进行一系列的测定，才能确定它的性能。主要测定项目为：最大孔径及孔径分布；孔隙率及力学性能；透水率；截留率。

截留率按式（3.11-11）计算：

$$R\% = (c_B - c_F) \times 100\% / c_B \qquad (3.11\text{-}11)$$

式中，c_B 为原液中溶质浓度；c_F 为超滤液中溶质浓度；R 为截留率。

中空纤维超滤膜的截留率可定性地评价纤维膜表面微孔的孔径。应用上述公式可计算出膜对被测物质的截留率。测定截留率用的标准物质，国内外许多公司都是保密的，该标准物质既要能溶于水、无毒、无腐蚀性，其分子形状又最好是球形的且体积稳定。考虑到价格的关系，虽然有些物质符合上述要求，但由于价格过高，一般较少采用。聚乙二醇虽然其分子形状是链状的，但由于它的价格便宜又能基本满足测试的要求，故多被采用。各种分子量的蛋白质也常被用作

标准物质。以上四项性能指标中，后两项最为重要并经常使用。

复合膜是在下述概念下产生的，即把两种或多种材料的性质结合在一起，生成一种所希望的产品。复合膜由两部分结合而成，一部分为基质，它具有多孔结构，介质通过它时阻力最小，同时可起支撑体的作用；另一部分为致密层，它紧密地复合在支撑的基膜上，可起阻碍溶质通过的作用。制造复合膜的工艺在膜分离技术中具有特别的价值和地位。一般来说，透水性能很好的中空纤维膜不能由挤出纺丝的方法得到，但可通过复合的方法在其内表面或外表面形成复合层得到。聚砜为多孔支撑体，其上复合有一层交联的 PEI（聚乙烯亚胺）或呋喃树脂构成的复合膜。复合在各向异性聚砜支撑体上的复合膜的厚度为 0.1～1 μm。此种中空纤维可用于海水、苦咸水等反渗透脱盐。

复合膜的制备具有一定的难度，它需要选用适当的方法来制备一种连续的、超薄的、致密的、交联的高聚物膜。图 3.11-57 所示为聚砜复合膜制造工艺流程示意图。聚砜中空丝微支撑体，在其外表面复合一层交联的聚脲高聚物。

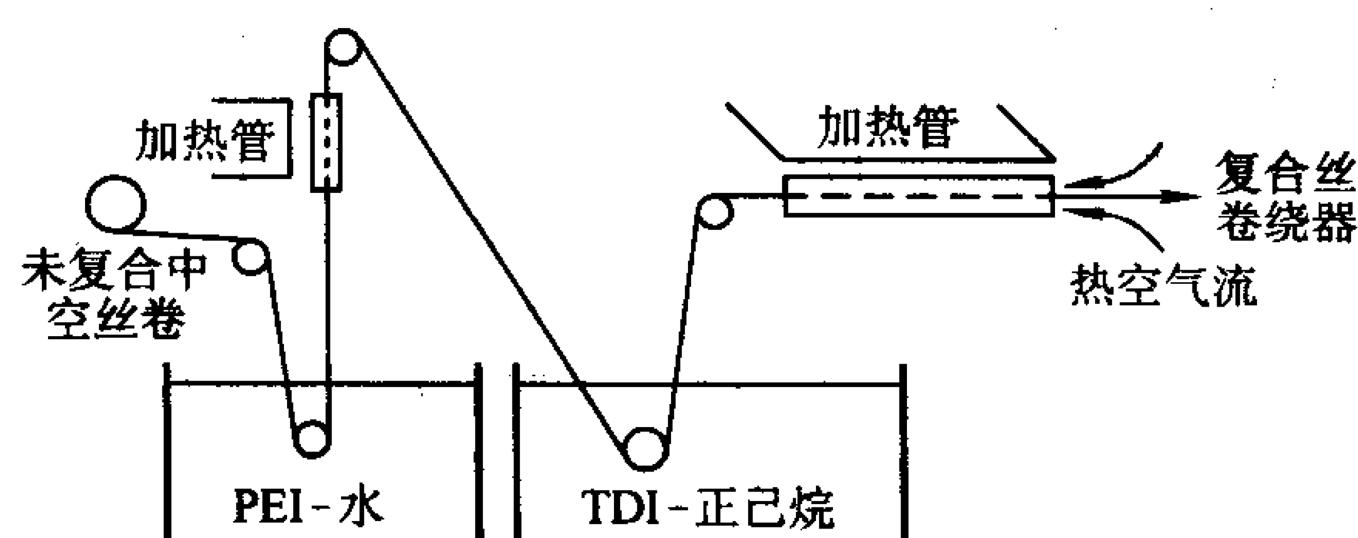


图 3.11-57　聚砜复合中空纤维膜制造工艺流程示意图

6.2　聚砜中空纤维的改性

6.2.1　溶剂处理改性聚砜中空纤维膜

在气体膜分离过程中，中空纤维膜表面存在的缺陷大大降低了气体膜分离系数。因而，可以制作无缺陷膜或采取各种办法弥补或减小表面缺陷孔，来提高膜的气体分离性能。

Henis 等发明了一种阻力复合膜，将一种高渗透量、低选择性的材料涂布在中空纤维膜表面，改变缺陷孔和无孔部分的阻力比，大大提高了气体分离系数。另外，人们也用对聚砜有溶解能力的溶剂，如二甲基乙酰胺（DMAc）、*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）、甲酰基哌啶（FP）、二甲基亚砜（DMSO）等配制成水溶液来处理聚砜中空纤维膜。在二次干燥过程中，利用溶液在缺陷孔中溶剂的浓缩产生再溶解、溶胀聚砜作用，降低表面孔隙率。

1）FP 的水溶液处理　用 40%FP 的水溶液处理中空纤维膜。处理后膜的分离系数有不同程度的提高，其渗透速率 J_{H_2} 有所下降。水对聚砜来说是一种较强的非溶剂，聚砜在 40%FP 水溶液中几乎不溶解，样品浸在溶液中，不会对膜产生破坏。中空纤维丝内抽真空，膜表面有许多缺陷孔，溶液在压差作用下进入缺陷孔中。经漂洗洗去表面残留的 FP 溶液，而聚砜又是疏水聚合物，轻微的漂洗不会洗去缺陷孔中的溶剂。这样处理的结果只是在膜的缺陷孔内部存在溶剂，表面存在极少。在干燥过程中，由于FP的常压沸点（220℃）比水的常压沸点（100℃）高，水先挥发，缺陷孔中的FP则被浓缩。当FP被浓缩至一定程度时，达到聚砜、水、FP 互溶，缺陷孔周围的聚砜就可能再溶解或溶胀，使部分缺陷孔被弥补或塌陷、破坏。同时，再溶解也使聚合物链段有机会进一步舒展，使缺陷孔有缩小的趋势。这样，通过膜表面孔分布状态的调整，降低表面孔隙率，使膜的分离系数得以提高。

由于膜表面致密层较薄，下面由相互连通的多孔支撑层构成，FP 水溶液进入缺陷孔中，在膜内外压差作用下，有一部分 FP 水溶液不可避免地进入多孔支撑层。随水分蒸发，FP 的浓缩，在多孔支撑层内也会发生聚砜的再溶解和溶胀作用，使这部分趋于致密化，从而增加整个膜的阻力，降低气体渗透率。另外，气体通过膜的无孔部分的渗透率远远小于通过缺陷孔部分的渗透率，处理后膜表面结构的调整使膜表面孔隙率降低，也会引起气体渗透率的降低。

表 3.11-49　处理前后膜表面孔隙率及折合致密层厚度的变化

编号	处理前		处理后	
	孔隙率/10^{-8}	致密层厚度/nm	孔隙率/10^{-9}	致密层厚度/nm
1	4.84	252.8	4.48	374.0
2	2.59	203.1	4.81	239.5
3	2.25	228.7	2.29	262.8
4	3.42	193.2	7.39	240.8
5	1.55	217.2	5.12	270.7
6	2.23	212.8	5.21	255.3
7	3.27	274.1	5.02	353.5
8	3.47	273.3	1.90	345.9

由表 3.11-49 可知，处理后的中空纤维膜表面孔隙率大大降低，而折合致密层厚度有所增加，从而提高了膜的气体分离系数，而气体渗透量有所降低。

2）不同溶剂的处理　由表 3.11-50 可知，不同溶剂处理对于中空纤维膜的分离系数有不同程度的提高。经 NMP、FP 处理分离系数明显提高；DMSO 的处理效果稍差；DMAC 的处理效果最差。NMP、FP 对聚砜的溶解能力适中，在这种操作条件下能得到较好的结果。DMAC 最易溶解聚砜，一方面，在小孔内对聚砜起到溶解溶胀作用，减小表面孔隙率；另一方面，进入大孔的 DMAC 在较短时间内对聚砜有一定的溶解作用，因为孔大，溶解的聚砜不足以弥补缺陷，反而有可能使孔继续增大，导致膜表面孔隙率有增大的趋势。因而，在这种操作条件下，用DMAC 水溶液处理膜并不理想。DMSO 仅能溶胀聚砜，而不能溶解聚砜，因而处理效果并不理想。

表 3.11-50　不同溶剂处理的影响

溶剂	处理前			处理后		
	$10^5\ J_{H_2}$	$10^6\ J_{N_2}$	气体分离系数 α	$10^5\ J_{H_2}$	$10^6\ J_{N_2}$	气体分离系数 α
DMAc	8.33	8.13	10.20	6.65	5.50	12.10
NMP	8.20	8.21	10.00	4.89	1.82	26.70
FP	9.52	10.90	8.74	5.01	1.99	25.20
DMSO	8.03	8.19	9.80	5.00	3.07	19.40

3）丙三醇水溶液处理　用丙三醇水溶液处理也能得到较好的结果。但丙三醇对聚砜没有溶解能力，由丙三醇与几种溶剂的沸点比较（见表 3.11-51）可知，丙三醇的沸点比其他几种溶剂的沸点高得多。溶液进入孔内，水在干燥过程中很快挥发，丙三醇却难以挥发，残留在膜的缺陷孔内，改变了膜表面缺陷孔及无孔部分的阻力分配，在一定程度上起到堵孔作用，提高了膜的分离系数。但这种堵孔作用没有改变膜表面的结构，是一种不稳定状态，其渗透性能随时间变化较大，经 FP 处理后的膜放置较长时间，J_{N_2} 基本不变，J_{H_2} 略有下降；而经丙三醇处理的膜，随放置时间的延长，

J_{N_2}明显增加，J_{H_2}缓慢增加，分离系数不断下降，说明丙三醇逐渐挥发，被丙三醇堵塞的缺陷孔又重新暴露出来。由此可以进一步说明，溶剂处理是对膜产生了溶解溶胀作用，调整了膜表面的孔分布状态，具有一定的稳定性。

表 3.11-51　几种物质的沸点

溶剂	沸点/℃
二甲基乙酰胺（DMAc）	166
N－甲基吡咯烷酮（NMP）	204
甲酰基哌啶（FP）	220
二甲基亚砜（DMSO）	189
丙三醇	290

以上所说的是一种后处理提高聚砜中空纤维膜分离系数的方法。该方法利用溶剂在膜表面缺陷孔中浓缩而对聚合物产生的再溶解溶胀作用，调整膜表面的孔分布状态，缩小缺陷孔。降低膜表面孔隙率，提高分离性能，同时，气体渗透率也有一定程度的下降。经该方法处理的膜具有一定的稳定性。并利用对聚砜没有溶解能力的丙三醇水溶液处理，考察其稳定性，从反面说明溶剂对膜产生的是溶解溶胀作用，改变了膜表面的孔分布状态。

6.2.2　聚砜共混中空纤维膜

1）PAN/PSF 共混中空纤维膜　将聚丙烯腈和聚砜材料共混，采用二甲基甲酰胺作为溶剂，在加热条件下充分溶解，过滤并脱泡以后，以干湿法纺丝工艺制备 PAN/PSF 共混中空纤维超滤膜。对于部分混溶的高分子材料 PAN 和 PSF，选择适合的溶剂和添加剂，以及共混比例，能够制成综合两者优点的中空纤维超滤膜。

从高分子溶液热力学角度考察两种聚合物的互溶性，它取决于混合过程的 Gibbs 自由能变化 ΔG 是否小于零，其数值由式（3.11-12）确定。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (3.11\text{-}12)$$

式中，ΔH 为混合焓，J/mol；ΔS 为混合熵，J/（mol·K）；T 为热力学温度，K。

聚合物的溶解过程总是伴随着熵的增加，因 ΔG 的正负取决于 ΔH 的大小。按照溶液理论，$\Delta H = (\delta_A - \delta_B)^2$，其中，$\delta_A$、$\delta_B$ 分别为所溶解高分子材料的溶解度参数。当两种材料的溶解度参数越接近时，其混溶性越好。

PSF 和 PAN 的溶解度参数分别为 $\delta_{PSF} = 12.61$ 和 $\delta_{PAN} = 14.39$，其数值相差较大，因此不能以任意比例进行混溶。对此分别选用 8 种不同比例的 PAN 和 PSF 混合物，以二甲基甲酰胺为溶剂，观测其在不同温度下的溶解现象，结果见表 3.11-52。升高温度有助于两种高分子材料的互溶性增加。

表 3.11-52　不同比例的 PAN 和 PSF 混合物在不同温度下的溶解情况

温度/℃	PAN:PSF							
	1:20	20:1	15:1	10:1	5:1	1:5	1:10	1:15
20	○	□	□	□	▯	▯	□	□
30	○	○	□	□	▯	▯	□	□
40	○	○	○	□	▯	□	□	○
50	○	○	○	□	▯	□	□	○
60	○	○	○	□	▯	□	○	○
70	○	○	○	○	□	○	○	○

注：○—混溶；□—微分相；▯—分相；以上为质量比，保持溶液中总固含量为 15%。

在中空纤维膜纺制过程中，铸膜液浓度直接影响膜成形过程和膜分离性能。与平板超滤膜相比，纺制中空纤维膜首先要保证溶液的可纺性，它需要铸膜液浓度更高一些，以便形成一定的黏度和适合的表面张力。和大多数高分子溶液一样，PAN-PSF-DMF 所组成的溶液体系的黏度变化符合文献中所描述的规律。在保持其他工艺条件相同时，改变共混物浓度，观测其对纯水通量和卵清蛋白的截留率变化，结果表明随着铸膜液中共混物浓度上升，中空纤维超滤膜纯水通量近似以直线关系下降，符合一般规律。对于截留率而言，随着共混物浓度的增加，截留率开始上升，随后呈下降趋势。分析其原因，认为它与 PAN 和 PSF 是部分互溶体系有关。在 PAN-PSF-DMF 组成的铸膜液中，PSF 均匀地分散在连续相 PAN 中，随着共混物浓度的增加，PAN 和 PSF 的各自含量亦提高，在某一个临界值以前，铸膜液中的聚砜还不足以形成大量聚集体，此时溶液的微观结构主要由聚丙烯腈所决定，表现为膜对卵清蛋白截留率随共混物浓度增加而增加，符合一般规律。共混物浓度超过临界值以后，铸膜液中聚砜所形成的聚集体逐渐发挥作用，溶液的整体混溶性变差，所形成的膜孔径分布变宽，表现为截留率呈下降趋势。

2）聚酰亚胺（PI）、聚砜（PSF）、聚醚砜（PES-C）及其共混改性　分别对 PES-C 样品、PSF 样品、PI 样品，PI/PES—C 共混改性样品（共混质量比为 1∶1），PI/ SPES—C（磺化聚醚砜）共混改性样品（共混质量比为 1:1）进行测试。结果发现所测试的膜材料可大致分为两类：一类是聚砜类材料，它们的分离行为符合气体分离的一般规律，即透过通量较大的材料往往具有较小的分离系数；另一类是聚酰亚胺类材料，它们的透过通量虽然为一般水平，却表现出很高的分离系数。与聚砜类材料相比，有数量级的差别，特别是PES-C 共混改性的聚酰亚胺膜，在透过通量没有明显降低的情况下，分离系数大幅度提高，尤其是在气相中甲醇含量不高的浓度范围内，具有极高的分离系数，显示出较好的应用前景。分离膜的气体分离性能与膜材料的性质密切相关，但影响因素比较复杂，人们常用溶解-扩散模型对分离行为做粗略的解释。膜材料的极性对膜的分离行为会有明显影响，与材料极性的次序基本是相符的。PES-C 共混改性聚酰亚胺膜的分离系数大幅度提高，其机理尚需进一步研究。

磺化聚醚砜改性的聚酰亚胺膜的两种参数均低于未磺化聚醚砜改性膜。引入极性很强的磺酸基，并没有导致所期望的分离系数与通量的增加，至少在共混质量比为 1:1 时没能得到预期的效果。可能的解释是虽然膜亲水性的增加会提高对甲醇的溶解性能，但却降低了甲醇在膜中的扩散系数和在膜下游侧的解析速度，反而降低了膜的分离性能。

3）聚砜（PSF）/磺化聚砜（SPSF）共混超滤膜　采用不同含量的 PVP（聚乙烯吡咯烷酮）作为添加剂纺制中空纤维膜，其结果见表 3.11-53。制膜液中含有添加剂的膜其透水量约为无添加剂的 8 倍左右。PVP 含量为 15%时，透水量最大。添加剂的加入导致膜的疏松层结构和孔径发生变化，

表 3.11-53　复合添加剂对膜性能的影响

样品	固含量/%	PVP/%	DMP/%	透水速率/L·(m²·h)⁻¹	截留率（相对分子质量为 2 万的 PEG/%
SPSF-PSF	31	15	0	18.5	90.5
SPSF-PSF	31	15	0	17.0	92.3
SPSF-PSF	31	15	5	17.5	94.5
PSF	31	15	0	6.8	98

注：PEG 为聚乙二醇。

因而减少流体阻力，透水速率明显增加。加入DMP（邻苯二甲酸二甲酯）后，膜的截留率有所提高，对透水量影响很小。

高聚物在纺丝原液中的聚集密度直接影响膜的结构与性能。同样PSF-SPSF共混膜随着固含量的变化，其膜的截留率和透水速率也随之变化。聚合物含量增加，透水速率下降，截留率略有上升；反之，高聚物含量降低，透水速率上升，截留率下降。这是由于膜相中高分子排列发生变化后，自由体积随之发生变化，致使膜结构变得更加紧密或疏松的缘故，这表明SPSF与PSF的共混比例对膜性能也有较大影响。

表3.11-54 SPSF-PSF与PSF膜的性能比较

膜品种	高聚物含量/%	透水速率 /L·(m²·h)⁻¹	截留率（相对分子质量为6 000的PEG）/%	截留率（相对分子质量为2万的PEG）/%
SPSF-PSF-1	30	17.7	80	90
SPSF-PSF-2	31	18.5	81	91.5
SPSF-PSF-3	30.5	18.0	78	90.5
PSF	31	6.8	88	98

注：SPSF/PSF = 40%，测试压力为0.1MPa，PEG为聚乙二醇。

SPSF-PSF与PSF膜的性能比较见表3.11-54。由此可见，SPSF-PSF膜的透水量约为PSF膜的3倍左右，膜的截留率偏低。

6.2.3 荷电聚砜中空纤维超滤膜

荷电聚砜材料是具有荷电性的高分子材料，利用荷电性高分子膜处理荷电性相同的大分子溶液，由于同性电荷之间的相互排斥作用，膜污染较轻，处理效果较好。荷电超滤膜的研究，在很多领域具有广泛的应用前景。

表3.11-55列出了不同聚合物浓度对膜性能的影响。由表可知，随着聚合物浓率的增加，透水速度下降，截留率有所升高，这是由于随着聚合物浓度增加，聚合物网络密度增大，造成膜的孔数和孔隙率下降，孔径变化不大，透水速率由式（3.11-13）计算。

表3.11-55 聚合物质量分数对膜性能的影响

膜号	CMPS的质量分数 ω/%	纤维内径 d/mm	壁厚 δ/mm	f/mL·(cm²·h)⁻¹	R牛血清白蛋白/%
4-28-1	18	1.140	0.250	49.42	93.51
4-28-5	20	1.127	0.263	39.73	94.37
4-28-9	22	1.044	0.271	18.26	98.22

注：CMPS为氯甲基化聚砜。

$$透水速度 = \frac{透水量\ (mL)}{膜面积\ (cm^2)\ \times 透水时间\ (h)} \tag{3.11-13}$$

原液和透过液的截留率 R（%）是用已知相对分子质量的蛋白水溶液进行超滤试验，然后用紫外分光光度计测定光密值，按式（3.11-14）计算：

$$R = \frac{原液光密度 - 透过光密度}{原液光密度} \times 100\% \tag{3.11-14}$$

此外，采用相同的纺丝液，固定其他条件，提高纺丝压力，结果纤维的内径随之减小，壁厚增大，透水速率下降，而截留率变化不大，纤维的爆破强度随纺丝压力升高而增大；或者改变中空介质，对透水速率影响较大，对膜的截留率和爆破强度影响不大。

6.2.4 聚砜中空纤维膜的表面改性

采用丙烯酸、十二烷基硫酸钠对聚砜中空纤维进行表面改性，结果表明：两种物质均有较明显的改性效果，改善了聚砜中空纤维膜的表面亲水性。从其在食品加工中的应用出发，改善聚砜膜的表面亲水性，也就使膜表面不易吸附与沉积大分子物质，如蛋白质、果胶等，从而在一定程度上解决膜污染的问题，使膜的抗污染性能提高，提高了膜组件的工作效率。根据回归方程及最优处理条件所得毛细上升质量，在两种表面改性剂中，以十二烷基硫酸钠的改性效果最好。

6.3 聚砜中空纤维的应用

聚砜类膜具有良好的化学稳定性，长期使用后，膜的性能降低较少。聚砜膜可用于超滤、反渗透和微孔过滤；磺化聚砜膜可作为离子交换膜；硅橡胶－聚砜复合膜可作为气体分离膜，聚砜－双硫腙支撑液膜用于分离和浓缩金属离子如钴等。

6.3.1 超滤用聚砜中空纤维

超滤是指把大分子物质和胶体粒子从相对分子质量小于500大于溶质的溶液中分离出来的方法。此法以压力为动力，超滤过程中只与分子的大小和形状有关，不会产生任何相转变。聚砜不对称膜的化学性能稳定，膜强度高，故已发展为产量最大的超滤膜材料。聚砜中空纤维膜很容易使溶液中的水、盐类、糖类、氨基酸等中低分子量物质透过，而粒径较大的物质和胶体颗粒及多种细菌却不能通过，故可用于低分子物质的去除或高分子物质的浓缩。它可用于水净化方面的电子工业超纯水，医药工业纯水，无菌、无热源水和纯水饮料的制备，以及住宅小区分质供应饮用水的进口；医药方面的生化药物、疫苗、酶制剂浓缩，中药的精制纯化；食品工业方面的乳制品、豆制品、酿造品精制；环保方面的污水处理、中水处理；医用方面的血液透析、血液过滤、血浆分离及人工脏器等。

聚砜超滤技术的特点如下。

① 超滤膜孔径很小，仅为5～100 nm，因此其分离精度远高于一般过滤分离方法，可完成分子级的分离、净化和浓缩。

② 超滤过程以压力为动力，因此操作方便、节能、节省药品，被喻为“绿色分离技术”。

③ 以中空纤维膜制成的超滤器为自支撑结构而不需另设支撑体系，因此结构紧凑、占地面积小，而且分离速度快、效率高。占地1 m² 的超滤设备，其水处理能力可在10 t/h以上。

④ 处理量灵活，可根据不同需要通过扩大和缩小超滤器的外型尺寸，或串联并联超滤器的方法，制成处理能力小到每小时数升，大到每小时数十吨至数百吨的超滤设备。

⑤ 膜的使用寿命长，在过滤过程中有两个流向：溶剂沿中空纤维的径向穿过膜进行过滤；同时溶质和另一部分溶剂沿着膜表面横向流动，这就对膜起到了冲洗的作用。因截留物随水流沿着膜表面流动，无滤饼形成，所以膜不易堵塞。

⑥ 超滤在常温下工作，不需加热、不必经过相转化、不需化学药品，因此适宜于热敏物质（如生化类药物）的处理。

⑦ 聚砜优良的物理化学性能和力学性能决定了聚砜中空纤维超滤膜可在多种复杂条件下工作。

我国最早研制外压式聚砜中空纤维超滤器的单位之一是天津纺织工学院。我国最早以工业规模生产的外压式聚砜中空纤维超滤器的规格性能见表3.11-56。

6.3.2 气体分离用聚砜中空纤维

气体分离膜的渗透机理是溶解－扩散－脱溶剂，驱动力是压差。气体混合物的分离迄今得到实际应用的主要是利用气体在高分子膜材料中的扩散速率不同。

表 3.11-56 天津市北仓工业公司益民净化工程实验厂中空纤维超滤器的性能

指标	型号			
	YM-01	YM-02	YM-03	YM-04
纤维材质	聚砜（PS）	聚砜	聚砜	聚砜
超滤器壳外径/mm	90	90	70	30
超滤器壳内径/mm	80	80	60	24
超滤器壳长度/mm	1 000	500	400	250
壳体材料	有机玻璃，尼龙	有机玻璃，尼龙	ABS	ABS
截留分子量	>6 500 或 >25 000	>6 500 或 >25 000	>6 500 或 >25 000	>6 500 或 >25 000
截留率	>95%	>95%	>95%	>95%
操作压力/MPa	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
pH 值	2~13	2~13	2~13	2~13
操作温度范围/℃	20~50	20~50	20~50	20~50
纤维根数	>1 200	>1 200	—	—

聚砜材料具有强度高、耐压的优点，硅橡胶具有高透气性的优点，两者结合，可制备具有实用价值的中空纤维富氧膜。采用含有三官能团的室温固化硅橡胶材料能够制备较为致密均匀的薄膜，获得较好的 N_2-O_2 分离效果及透气性。两种材料的复合与单一种材料制备的富氧膜相比，取得更好的结果。

聚砜中空纤维可用于合成氨弛放气中的氢气回收装置。装置的氢气回收率可达91.6%，总氢纯度可达94.6%，流程简单，经济效益好。

甲基叔丁基醚目前被广泛用作无铅汽油添加剂，也是制备高纯度异丁烯的重要原料。由于生产工艺方面的原因，在工业生产中产品含有一定量的甲醇，所以甲醇/甲基叔丁基醚的分离是重要的化工操作单元。传统的分离方法是采用水洗-蒸馏工艺，但能耗高、有污染，可以采用聚醚砜/聚酰亚胺共混中空纤维膜分离的方法代替传统的分离工艺。

在工业生产、医药卫生以及日常生活中，空气除湿是一个普遍存在的问题，并且不同的环境对空气除湿的要求也不相同。近年来随着膜技术研究的发展，利用膜的选择透过性进行除湿使得空气除湿方法有了重大发展，它与传统方法相比具有许多优点，见表 3.11-57。

表 3.11-57 空气除湿装置性能比较

操作方法	吸附法	冷冻法	吸收发	膜法
分离原理	吸附	凝聚	吸收	渗透
脱湿温度/℃	-50~-30	-20~0	-30~0	-40~-20
设备占地	大	大	大	小
操作维修	中	中	难	易
生产规模	中至大型	小至大型	大型	小至大型
主要设备	吸附塔、热交换器、切换阀、鼓风机	冷冻机、热交换器	吸收塔、泵、热交换器	膜分离器、过滤器、热交换器、真空泵

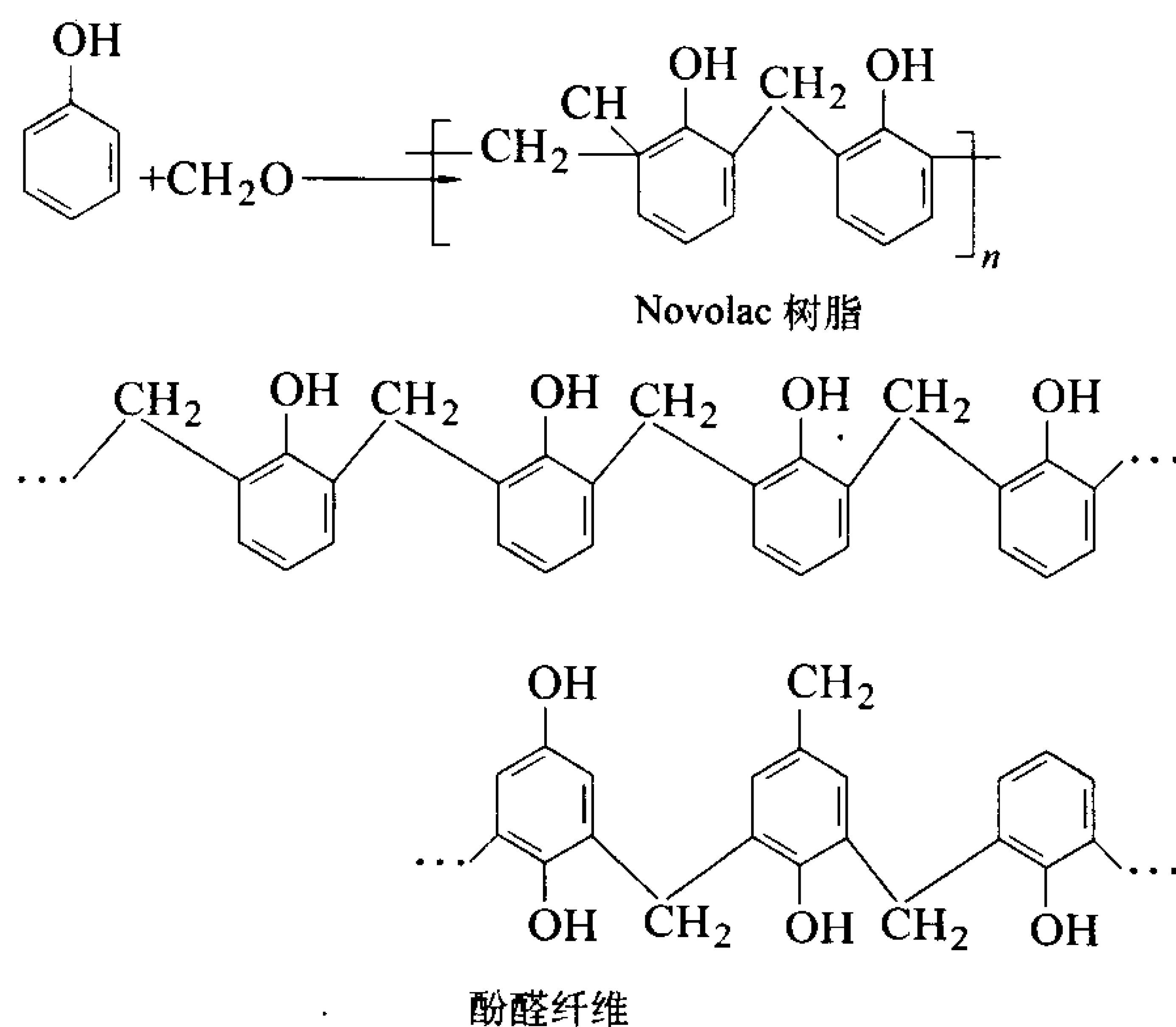
6.3.3 透析用聚砜中空纤维

透析是指当处理的原液在膜的一侧流动，而溶剂在另一侧流动时，根据处理原液中各种溶质通过膜到溶剂一侧的扩散速率的不同，进行溶质间的分离。它是利用浓度差为推动力，不需对溶液施加压力。由于聚砜的透气效率较快，成为人工肺的典型材料。

7 酚醛纤维

7.1 酚醛纤维的制备

苯酚与过量的甲醛反应生成可溶性的 Novolac 树脂，在酸催化下加热进行链扩展的交联。



Novolac 树脂

酚醛纤维

由反应式可以看出，由苯酚和甲醛单体到成品纤维可分为三个阶段：第一阶段，单体在酸或碱的催化下生成线型水溶性酚醛树脂，这一阶段生成的酚醛树脂的成分非常复杂，视酚-醛原料比和反应条件而定，关键是控制不交联和一定的聚合度；第二阶段，纺丝，可通过熔融纺丝和湿法纺丝等方法完成；第三阶段，将第二阶段所得的纤维在一定条件下交联，生成不溶、不熔或高强度的酚醛纤维。现根据纺丝条件的不同分别做一介绍。

7.1.1 熔融纺丝

采用热塑性线型酚醛树脂为原料进行熔融纺丝，然后纤维与甲醛在气相或液相中反应。该反应过程根据目的的不同，分两个阶段来完成：第一阶段——分子量增长阶段，为避免形成交联，该阶段在不加热的情况下用酸催化，生成低相对分子质量的Novolac 树脂；第二阶段——交联阶段，在盐酸催化、100~150℃下与甲醛进行加成反应，在两苯环间形成亚甲基和二苄基醚键，反应温度较高时有利于亚甲基桥的形成。该方法所得纤维具有不溶、不熔的特点。

据美国专利报道，美国 Lawrence.J.Broutman 已研制出一种从纺丝到纤维后处理全连续化的酚醛纤维制造工艺。其方法是将平均粒度小于 200 目的线型酚醛树脂（Monsanto Resinox 754）与约8%的六亚甲基四胺（交联剂）在螺杆挤压机中混合，然后将树脂干燥至含水率小于0.3%。干燥后的树脂在出口处装有过滤器的双螺杆挤出机（德国 WP 公司生产的 ZSK 53 型）中熔融，在120℃下输入计量泵，并通过喷丝头纺丝，温度不得超过125℃。纺出的纤维在最高温度为180℃的固化箱中交联固化，其中通入20%~100% BF_3 气体，固化时间仅为10 min，然后卷绕。

该技术的关键在于严格控制纺丝的温度和时间，而且应尽量减少熔体与喷丝板孔壁的接触，这可通过喷丝头上采用频率（1~3）$\times 10^4$ Hz 超声振动波来实现。另一重要的设计要求是喷丝板孔壁采用烧结金属材料。这样树脂熔体通过喷丝孔时被氮气流所压缩，以减少它与孔壁的接触，该法同样适用于高速气流熔喷法制备棕色纤维。

7.1.2 湿法纺丝

采用热固性酚醛树脂为原料，以40%~50%的聚乙烯醇

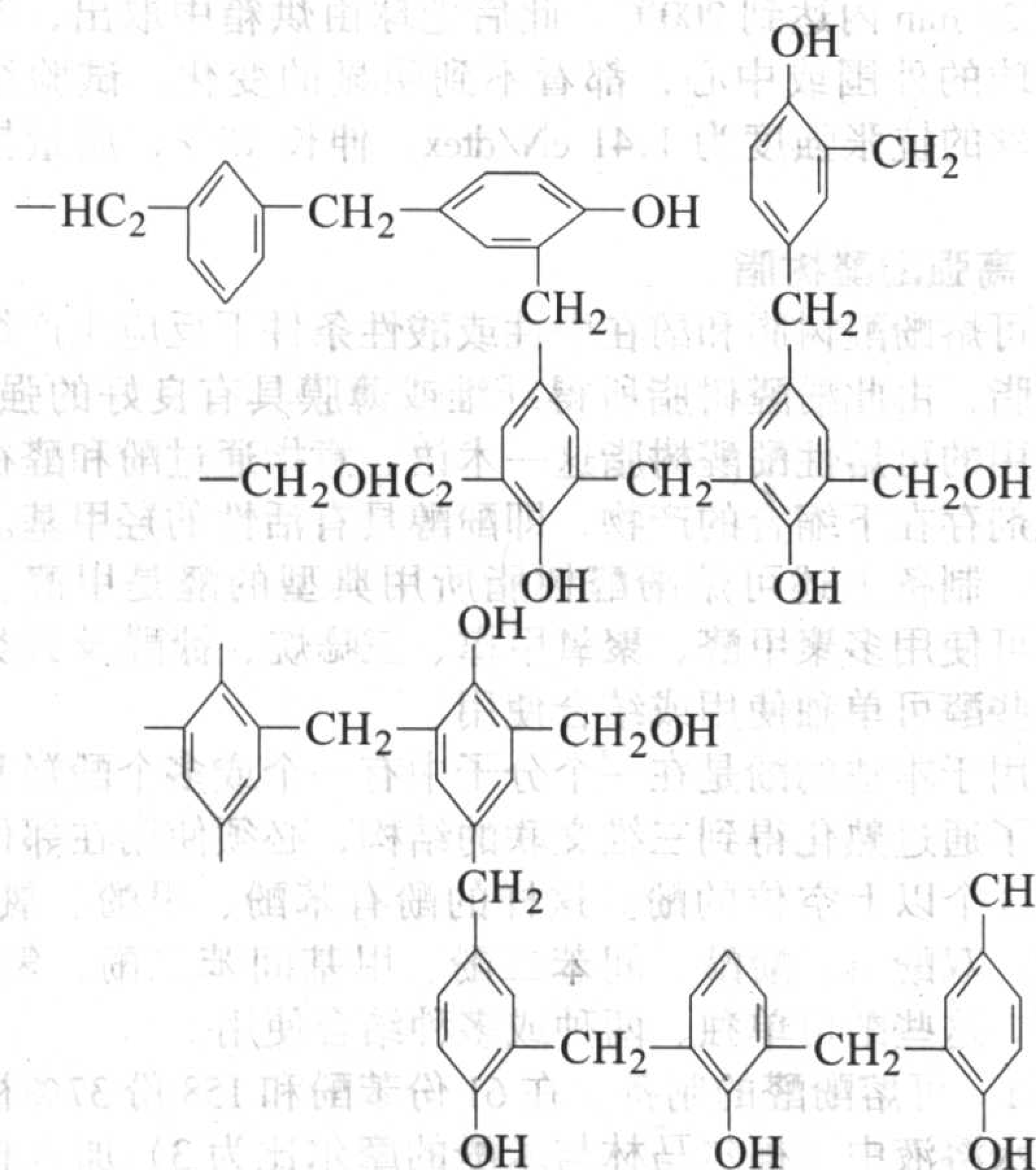
水溶液为载体进行乳液纺丝，所得纤维用含少量硼酸的硫酸钠水溶液处理，然后进行拉伸、交联等，从而获得较高强度的改性纤维。该方法所采用的原料是用碱催化制得的。该方法的关键技术是制得理想的纺丝原液和纺丝完成后聚乙烯醇的去除。理想的纺丝原液应该为具有一定分子量、黏度不宜过高、能溶于水的酚醛树脂，即分子量增加阶段的产物，这样，不仅可以保证纺丝的顺利进行，而且可以使酚醛纤维在后处理过程中交联，保证了强度的需要。要除去聚乙烯醇首先要保证酚醛纤维与聚乙烯醇在纺丝过程中不发生缩醛反应，这就要保证纺丝体系的 pH 值大于 7。

与湿纺相比较，熔纺法存在纤维强度低，伸长率小，高温下甲醛与盐酸进行交联会产生有毒的二氯甲醚，以及工艺繁复，周期长，连续化困难较大等缺点。

在制造酚醛纤维的整个纺丝过程中，同时穿插化学反应（低分子链增长并交联），其中链增长及交联反应是在纺丝过程中进行的，因此可设法使链增长与取向联系起来，最后导致超分子结构改变，并提高纤维强度。

7.2 结构与性能

酚醛纤维的优异性能源于它的独特结构，推测 Kynol 的化学结构如下。



酚醛纤维的结构与普通酚醛树脂固化物相比较其交联密度低。从红外吸收光谱来看，在 1 000 ~ 1 100 cm^{-1} 的吸收带上可判断其结构中有羟甲基、二亚甲基醚基等。

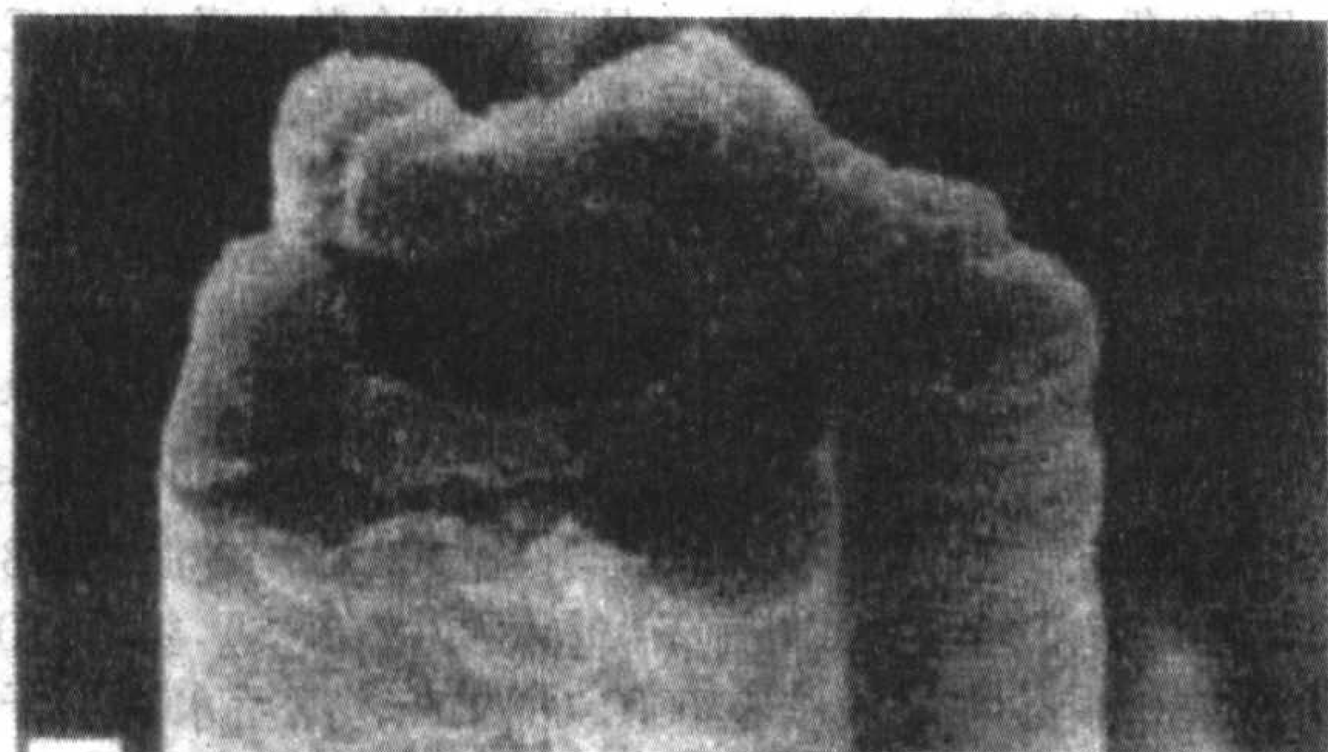


图 3.11-57 酚醛纤维的电镜照片

图 3.11-57 所示为酚醛纤维的电镜照片。其截面形貌表现为脆性断裂，内部结构比较粗糙，还可清晰地看到酚醛的颗粒状结构。这种现象主要是酚醛树脂难以成形所致，所以如何进一步改善它们的纤维化程度将是提高其物理性能的关键。试验表明，这种结构并不影响它的耐高温和耐腐蚀性。

在惰性气体条件下，纤维长时间地处于350℃下仍能保持良好的长周期性能；但在氧气存在的条件下，温度只能限制在 150℃以下才可能保持这种性能。对其氧化性及对紫外线的降解性，可通过改变其组成来改进；亦可通过对至少90%以上的酚醛羟基的酯化和醚化反应，来提高抗氧化能力和染色性。

表 3.11-58 列出了酚醛纤维的标准和基本物理性能。

表 3.11-58 酚醛纤维的标准和基本物理性能

色调	金茶色
细度/dtex	2.2，3.3，5.5，11
相对密度	1.26 ~ 1.27
纤维长度/mm	3 ~ 70
抗拉强度/$cN\cdot dtex^{-1}$	1.15 ~ 1.59
含水率/%	≤6
极限氧指数/%	30 ~ 34
耐热性	在空气中 150℃以下 在氮气中 200 ~ 250℃
耐寒性	– 197
伸长率/%	36 ~ 60

由于酚醛纤维是一种交联结构聚合物，它在火焰中，即使在 2 500℃氧乙炔火焰中，既不熔化，也不燃烧，仅呈现炭化，收缩甚小，并能保持纤维的原有形态。

表 3.11-59 列出了各种纤维的最低极限氧指数。

表 3.11-59 各种纤维的最低极限氧指数

纤维	LOI/%	纤维	LOI/%
棉	18	芳香族聚酰胺	28
黏胶	19	酚醛纤维（熔纺）	36
聚酯	20	酚醛纤维（湿纺）	28 ~ 30
羊毛	25		

7.3 酚醛纤维的改性

7.3.1 熟化的酚醛纤维

该工艺过程是在低于 40℃的温度下将交联剂与酚醛树脂共混，迅速熔融共混物，在它可以熟化之前，把熔融的共混物制成纤维，然后将所得纤维在酸性气体中熟化。这里使用的是由酚和乙醛制备的热塑性树脂，使用酸催化剂和过量的酚。

例 1 将平均粒度小于 200 目的酚醛树脂与约 9%的六亚甲基四胺共混。共混物压制成固体树脂块。使约 80℃的空气流吹过树脂块的边缘。吹来的空气使固体表面熔融，并从固体树脂上直接吹落纤维。

例 2 将例 1 所吹制的纤维装入 2 L 的釜内，在 1.013×10^5 Pa 100% BF_3 气氛下，于 10 min 内由 27℃加热至 180℃。10 min 后，所得纤维完全熟化。

例 3 将例 1 得到的纤维在釜中于 3 min 内由 30℃加热至 77℃。纤维的软化和熔融是在无酸的气氛下进行的。

以上各例表明，酚醛纤维可以用酚醛树脂和交联剂共混来迅速地制备，只要共混物的熔融和制作纤维是同时发生，或熔融后立即制成纤维即可。根据这一工艺，酚醛纤维可以

在10 min内获得，而采用以前的方法制备熟化的酚醛纤维则需要若干小时。再有，采用本法制得的纤维熟化均匀，由此得到更高的耐热性、强度和均一性。

7.3.2 环氧改性的阻燃酚醛长丝

该工艺用于制备一种阻燃、抗熔、熟化的酚醛长丝，其特点是把未熟化的环氧改性酚醛树脂熔融纺丝后，得到的纤维进行熟化。

在带有回流冷凝器和搅拌的可分离式1 L烧瓶中，装入平均相对分子质量为570的酚醛树脂（用对甲酚和甲醛缩聚而得）570 g（1.0 mol）、48 g（1.2 mol）氢氧化钠及432 g水。然后在70℃加热搅拌下，加入97.1 g（1.05 mol）的3-氯-1，2-环氧丙烷，在15 min内温度升至97～99℃，在此温度下继续搅拌90 min。反应结束后，反应混合物用60℃热水彻底清洗，并在减压下加热，最后在10 mmHg下于160℃除去水和低沸点物质。由此得到的酚醛型环氧树脂的平均相对分子质量为650，熔点135～140℃。

把所得到的酚醛型环氧树脂于160℃熔融、脱泡，在熔体温度145℃下通过孔喷丝头压出，孔径2.0 mm。所得长丝以800 m/min的速度绕在筒管上。

得到的纤维浸在500 mL乙醇和500 mL二甲基甲酰胺的混合液中16 h，然后在3 h内温度逐步升至90℃，进而保持在90～95℃ 60 min。经水洗后于80℃干燥30 min。

为了进行比较，用苯酚和福尔马林在硫酸催化下缩聚，得到相对分子质量为620的酚醛树脂，在160℃熔融、脱泡，在熔体温度135℃下通过4孔喷丝头压出，孔径2.0 mm，卷绕速度800 m/min。所得纤维浸在500 mL、35%（质量分数）的盐酸和500 mL 37%至（质量分数）的福尔马林混合溶液中，在6 h内逐渐升温至90℃，进而保持在90～95℃60 min。然后将长丝浸在1.5%（质量分数）的氨水中，保持70℃ 5 h，水洗后于80℃干燥30 min。

分别测定环氧改性酚醛长丝和未改性酚醛长丝的直径、强度、伸长率及弹性模量并进行比较，结果见表3.11-60。由表可知，用本法所得的环氧改性酚醛长丝，较对比试样具有较高的伸长率和较低的弹性模量，并具有柔软的质地。

表3.11-60 环氧改性酚醛长丝与未改性酚醛长丝的性能对比

试样	直径/μm	强力/MPa	伸长率/%	弹性模量/MPa	打结强度/MPa	疲劳强度①
环氧改性	17.2	153	36.5	4 100	148	4 500
对比试样	16.9	162	7.6	9 600	60	700

① 在0.44 cN/dtex负荷下断裂时的弯曲次数。

7.3.3 用含氮化合物改性的耐热酚醛纤维

专利介绍了一种生产酚醛长丝的技术，该长丝的耐热性得到了改善。该技术包括成纤酚醛树脂的熔融纺丝和所得纤维的熟化。该纤维所用单体中至少有一种具有活性氢的基团，如氨基、酰胺基、硫酰胺、亚脲基和硫亚脲基。这些基团可在熟化之前、之中或之后引入酚醛树脂。

这种改性的酚醛纤维在耐热、耐疲劳、阻燃和抗熔性能上都有明显的改善。它们可直接以单丝、复丝或丝束的形式使用，也可切成一定的长度来使用。它们可以纺织，即可单独或与已知的长丝或纤维混合使用，或以加捻纱的形式使用。它们也可制成各种长丝织物，如单独或与其他已知长丝混合作为针织、机织或非织造物。

改性的酚醛长丝或短纤维可以针织、机织或非织造物的形式用于服装、室内装饰等方面，如窗帘、地毯等，也可作为纸或电绝缘薄板。

根据传统方法，在催化剂草酸的存在下，由甲醛和少许过量的苯酚缩合制成酚醛树脂。除去杂质和残留的酚，使树脂纯化。纯化后树脂的数均分子量为960。将纯化过的树脂粗略地粉碎，并装入一个在外边加热的容器中。容器通过齿轮泵和一喷丝头相连，该喷丝头有32个直径为1.5 mm的孔。容器外部加热至180℃，使熔融的树脂通过喷丝头挤出。挤出物以长丝的形式卷绕在筒管上，卷绕速度为1 100 m/min。所得长丝的平均直径为9 μm。

在20℃把50 g长丝浸在100 g二羟基脲在1 L、18%盐酸的溶液中，溶液在1.5 h内加热到95℃。取出未熟化的纤维，不加清洗，浸入20℃的100 g二甲基脲、200 g35%盐酸和800 mL甲醇的混合溶液中，使用的容器要带回流冷凝器。在30 min左右温度升至85℃，容器中的溶液再沸腾30 min。将长丝用500 mL甲醇洗涤2次，然后用温水重复洗涤，直到不呈酸性为止。干燥后，测定熟化的程度为21%。作为熟化反应的结果，熟化纤维中氮含量的分析结果表明，丝条的质量增加8.5%，这被认为是由于脲的引入所致。所得熟化纤维的抗张强度为1.66 cN/dtex，伸长55%，即使暴露在火焰中亦不燃烧。疲劳强度2 400次。

将2 g长丝制成装填密度约0.15 g/cm^2 的纤维球。此球放入200℃的鼓风烘箱中。纤维内温（中心）要连续记录，外温在23 min内达到200℃。此后把球由烘箱中取出，不论在纤维球的外围或中心，都看不到明显的变化。试验结束后，长丝的抗张强度为1.41 cN/dtex，伸长15%，质量损失1%。

7.3.4 高强酚醛树脂

用可熔酚醛树脂和酚在中性或酸性条件下反应生产线性酚醛树脂，由此酚醛树脂所得纤维或薄膜具有良好的强度。这里使用的可熔性酚醛树脂这一术语，意指通过酚和醛在碱性催化剂存在下缩合的产物，即酚醇具有活性的羟甲基。一般地讲，制备上述可熔酚醛树脂所用典型的醛是甲醛。此外，亦可使用多聚甲醛、聚氧甲撑、三噁烷、糠醛及其类似物。这些醛可单独使用或结合使用。

适用于本法的酚是在一个分子中有一个或多个酚羟基的酚。为了通过熟化得到三维交联的结构，必须使用在邻位和对位有3个以上空位的酚。这样的酚有苯酚、甲酚、氯酚、苯基酚、双酚A、酚酞、间苯二酚、甲基间苯二酚、氢醌、萘酚等。这些酚可单独、两种或多种结合使用。

例1 可熔酚醛的制备。在61份苯酚和158份37%福尔马林的水溶液中（福尔马林与苯酚的摩尔比为3）加入相对于苯酚为5%（摩尔比）的氢氧化钠，在70℃加热3 h进行反应，得到A-1可熔酚醛。福尔马林的转化率为73%。

例2 酚醛树脂的制备。在每份可熔酚醛树脂A-1中，加入190份苯酚和6份草酸，在酸性条件下于198℃反应2 h，用50份80℃热水洗3次，从反应混合物中除去未反应的物质、草酸和盐。然后把反应体系加热到170℃进行蒸发，并在最大余压为10 mmHg下热处理1 h。

将得到的酚醛树脂通过30孔、孔径为0.25 mm的喷丝头进行熔纺，在此过程中酚醛树脂被加热至135～160℃，所得熔体以500 m/min的速度被拉成纤维。所得酚醛纤维浸在35℃含17.5%盐酸和17.5%甲醛（以质量计）的水溶液中。然后将溶液温度在2 h内从35℃升至100℃，并保持98～102℃10 h。所得熟化纤维在2.0%（质量分数）氨和50%（质量分数）甲醇水溶液中在60℃处理1 h，然后水洗、干燥（单独熟化法）。

例3（比较例） 将150份苯酚、105份37%的福尔马林水溶液和7.5份10%草酸水溶液相互混合，在98℃反应4 h。将反应混合物加热蒸发，直到反应体系温度升至170℃为止，在最大余压为10 mmHg下进一步热处理1 h，得到线

型酚醛。所得线型酚醛熔融纺丝并熟化，即得到熟化的酚醛纤维。

例 2 中熟化的酚醛纤维与比较用的纤维均纺成支数为 20 的纱线。分别测定所得丝的性质，试验结果见表 3.11-61。采用本法得到的酚醛纤维即使是单丝，也具有良好的力学性能，在纺成纱后，就显得更优越。

表 3.11-61 可熔性酚醛树脂所得纤维与酸催化所得纤维的性能比较

样品	断裂强度/CN	断裂伸长率/%	极限氧指数/%
例 2	311	11.4	31.9
例 3	185	3.2	31.8

7.4 酚醛纤维的应用

7.4.2 应用举例

1）酚醛纤维用于密封填料　酚醛纤维填料是我国首创的新型密封材料。它主要利用纤维结构中含有—OH、—CH_2OH、—CH_2—及芳香环的特点，该填料的制造工艺如下。

酚醛纤维→浸渍树脂→编织→浸渍树脂→干燥→整形→成品

表 3.11-62 列举了酚醛纤维填料的摩擦系数和磨耗量与其他填料的比较。

表 3.11-62 酚醛纤维填料及其他填料的摩擦系数与磨耗量

填料	摩擦系数	磨耗量
碳纤维填料	0.112	0.011 4
聚四氟乙烯填料	0.121	0.008 1
石棉四氟乙烯填料	0.177	0.074
XS250 石棉填料	0.256	0.054
VS250 石棉填料	0.122	0.15
酚醛纤维	0.116～0.14	0.034

由表 3.11-61 可知酚醛纤维的摩擦系数和磨耗量仅比碳纤维填料略高而大大低于各种石棉填料，从而表明该填料具有良好的耐磨性和较低的摩擦系数，适于制作各种动密封制品。

压缩回弹试验表明，酚醛纤维填料具有良好的压缩回弹性，尤其是当载荷较大时，回弹性能优于石棉填料，所以在实际使用中，酚醛纤维填料具有良好的补偿性能以保证密封。

应力松弛试验和密封性能试验也表明酚醛纤维填料是很好的密封材料，并适合在高压条件下使用。

现在，酚醛纤维填料已应用于化工系统、高压设备系统、日化系统及纺织系统的实际生产中，并取得了良好的经济效益。

2）酚醛纤维用于吸声材料　飞机客舱是一个封闭的有限空间，声波在舱内传播与在开阔空间（及自由声场）传播大不相同。声波在舱内传播时，由于反射作用在舱内形成混响声，严重影响了座舱的舒适度。而舱内混响声的强弱与装饰材料及结构的吸声性能密切相关。单纯就装饰材料而言，装饰材料的吸声性能越好，舱内形成的混响声就越小，因此选择适合的吸声材料对座舱的舒适度有很重要的影响。中国飞机强度研究所对比了酚醛纤维与超细玻璃棉纤维的吸声系数，由对比数据可以看出，两种材料的吸声性能都很好，而酚醛纤维的吸声性能比超细玻璃棉纤维的吸声性能要好。

3）酚醛纤维新品　位于德国汉堡的欧洲酚醛纤维公司最近宣布，可提供纤度为 1.6dtex 的细旦酚醛纤维（Kyn 01）。这种经交联的酚醛纤维具有高防火性，任何温度下都不熔融；在火中很少出现烟雾，几乎不收缩；无有毒气体如氢氰酸、卤素等释出；纺织品整体保形性好，无脆裂和破裂；质地柔软，穿着与使用舒适，无僵硬感；质量轻，相对密度为 1.27。

8 聚氨酯纤维

8.1 结构与性能

8.1.1 结构

（1）分子结构

聚氨酯弹性纤维实际上是一种以聚氨基甲酸酯为主要成分的嵌段共聚物纤维。其化学结构式如图 3.11-58 所示。

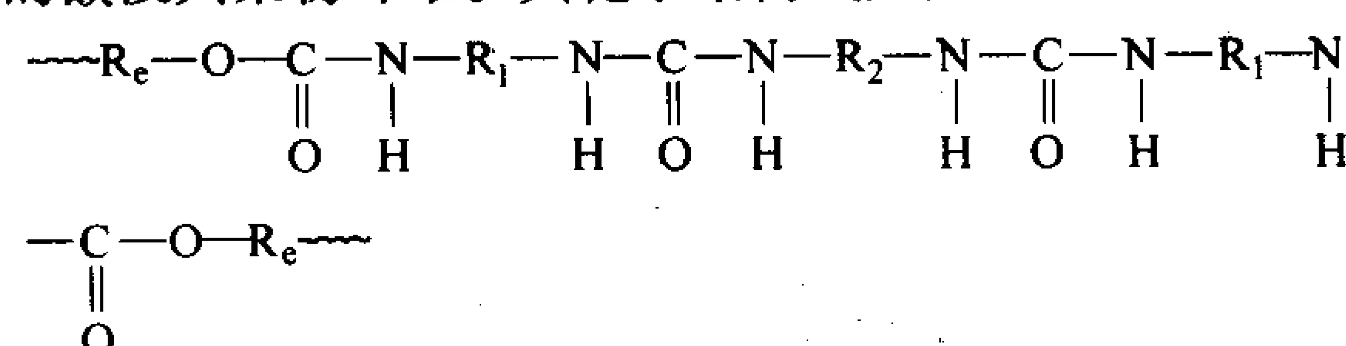


图 3.11-58 聚氨酯弹性纤维的化学结构式

R_e—脂肪族聚醚二醇或聚酯二醇基；

R_1—次脂肪族基，如—CH_2—CH_2—；R_2—次芳香族基

在嵌段共聚物中有两种链段，即软链段和硬链段。软链段由非结晶性聚酯或聚醚组成，玻璃化温度较低（T_g = －70～－50℃），常温下处于高弹态，相对分子质量为 1 500～3 500，链段长度 15～30 nm，为硬链段的 10 倍左右。因此在室温下被拉伸时，纤维可以产生很大的伸长变形，并具有优异的回弹性。硬链段多采用具有结晶性且能发生横向交联的二异氰酸酯，虽然它的相对分子质量较小（$\overline{M}$ = 500～700），链段短，但由于含有多种极性基团（如脲基、氨基甲酸酯基等），分子间的氢键和结晶性起着大分子链间的交联作用，一方面可为软链段的大幅度伸长和回弹提供必要的结点条件（阻止分子间的相对滑移）；另一方面可赋予纤维一定的强度。正是这种软硬链段镶嵌共存的结构才赋予聚氨酯纤维一定的高弹性和强度的统一，所以聚氨酯纤维是一种性能优良的弹性纤维。

由于聚氨酯弹性纤维链结构中的软链段可为聚醚或聚酯，又有聚醚型聚氨酯弹性纤维和聚酯型聚氨酯弹性纤维之分。如杜邦公司的 Lycra、我国烟台和连云港氨纶厂的产品均属聚醚型，而德国的 Dorlastan 和美国橡胶公司的 Vyrene 则属聚酯型。

（2）超分子结构

为防止分子间发生滑移，并赋予纤维足够的回弹性，目前生产的聚氨酯弹性纤维有两种不同的交联形式。

一是物理交联型，物理交联型（见图 3.11-59）是通过硬链段间的紧密敛集以产生结晶，而使大分子间发生横向连接。

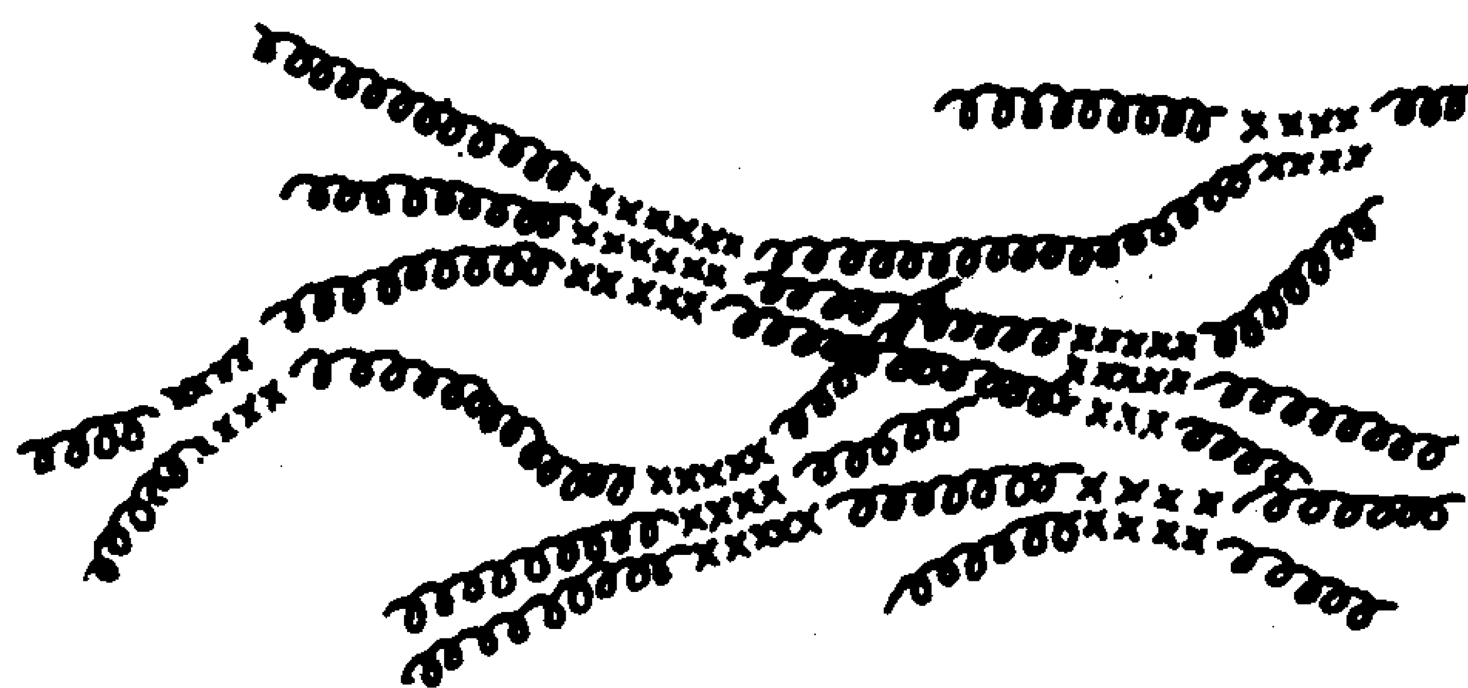


图 3.11-59 物理交联型聚氨酯弹性纤维的分子结构

二是化学交联型，化学交联型（见图 3.11-60）是通过硬链段间发生化学交联以使各大分子间发生连接。

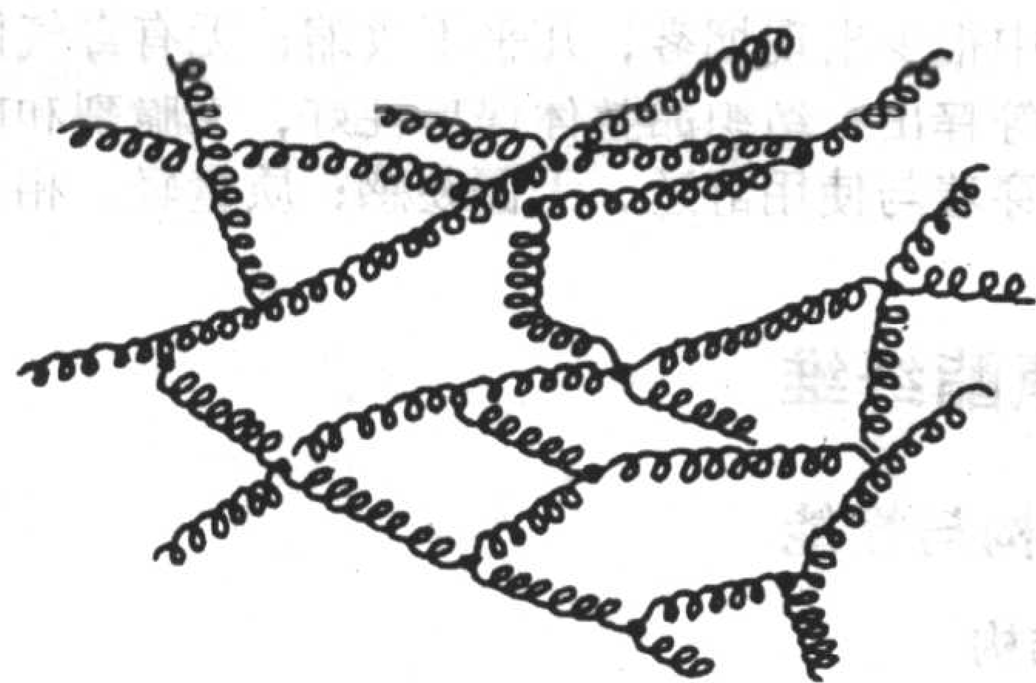


图 3.11-60　化学交联型聚氨酯弹性纤维的分子结构

对于聚氨酯弹性体，大部分非极性低熔点软段与极性的高熔点硬段是不相容的，结构示意图如图 3.11-61 所示。

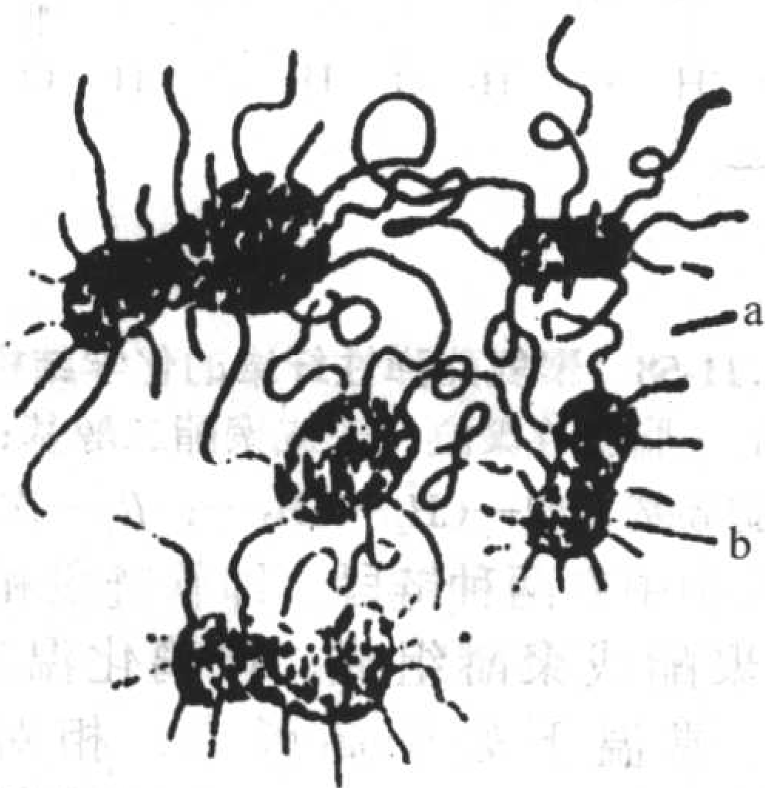


图 3.11-61　TPU 微区结构示意图

a—软段；b—硬段

1）取向　聚氨酯纤维在拉伸应变过程中，软段和硬段相微区沿轴方向排列，称为取向。聚氨酯大分子软段相互靠拢，由于分子间力的作用发生取向并结晶，使聚氨酯纤维表现出高模量和高强度。取向可用取向度（f）来描述，软段和硬段的取向度可用 f_{CH} 和 f_{NH} 表示。在不同的伸长率下，聚氨酯大分子中软段和硬段有不同的取向度。图 3.11-62 所示为 MDI－BDO－PTMO－1000 聚氨酯取向度－伸长率曲线。由图可知，伸长率在 250%时，软段的取向度 $f_{CH}=0.2$ 以下，硬段的取向度 $f_{NH}=0.4$ 以上。

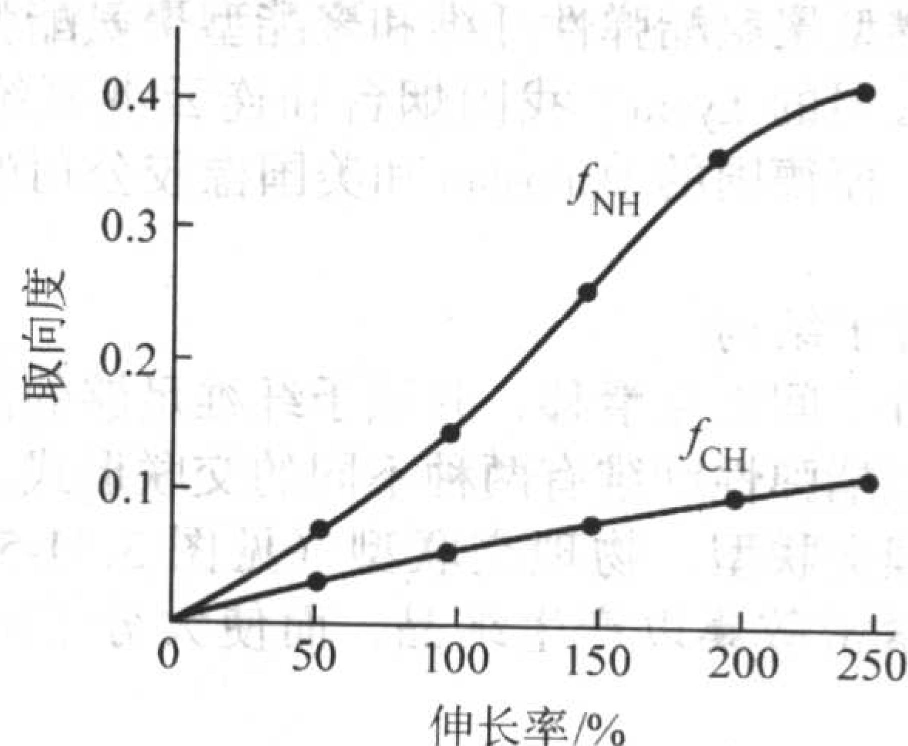


图 3.11-62　MDI－BDO－PTMO－1000 聚氨酯取向度－伸长率曲线

硬段和软段的取向度与软段的结构无关，而软段的相对分子质量对聚氨酯的取向度有明显的影响，如图 3.11-63 所示。由图可知，软段的分子量对软段的取向度影响不大，而对硬段的取向度 f_{NH} 有一定影响。

硬段结构对 f_{NH} 影响显著，对 f_{CH} 无影响。如图 3.11-64 和图 3.11-65 所示，分别表示了硬段为 TDI－EDA 和 MDI－BDO 合成聚氨酯的取向度比较。由图可知，当断裂伸长率为 250%时，TDI－EDA 的 $f_{NH}=0.1$，MDI－BDO 的 $f_{NH}=0.4$。原因是 TDI－EDA 相内的氢键为三维氢键，易生成微晶，内联性差，所以 f_{NH} 小于 MDI－BDO；而 MDI－BDO 硬段相中则无三维氢键。

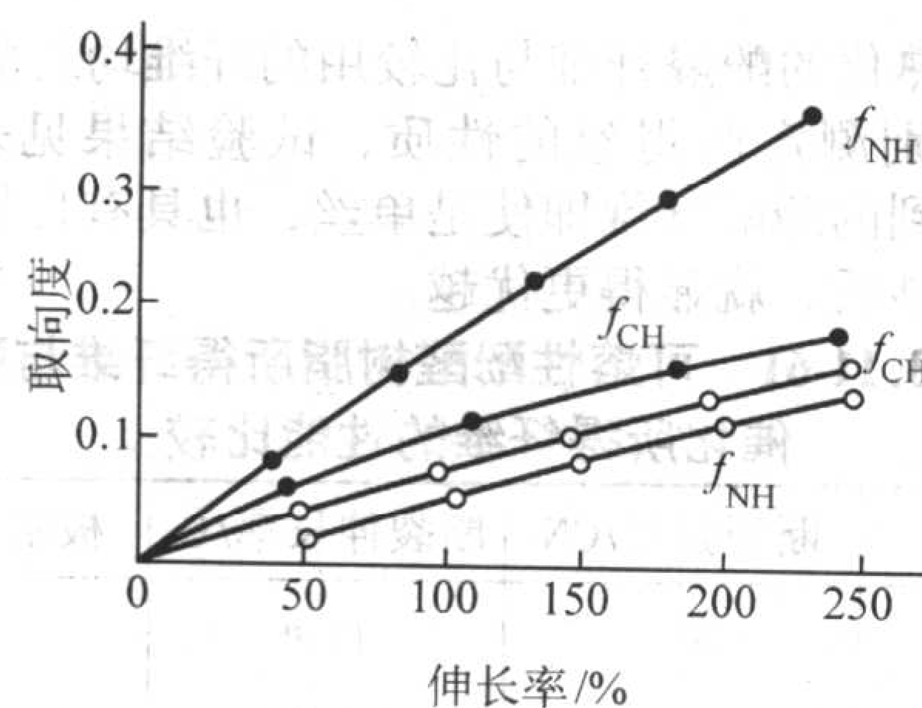


图 3.11-63　不同平均分子量软段的取向度－伸长率曲线

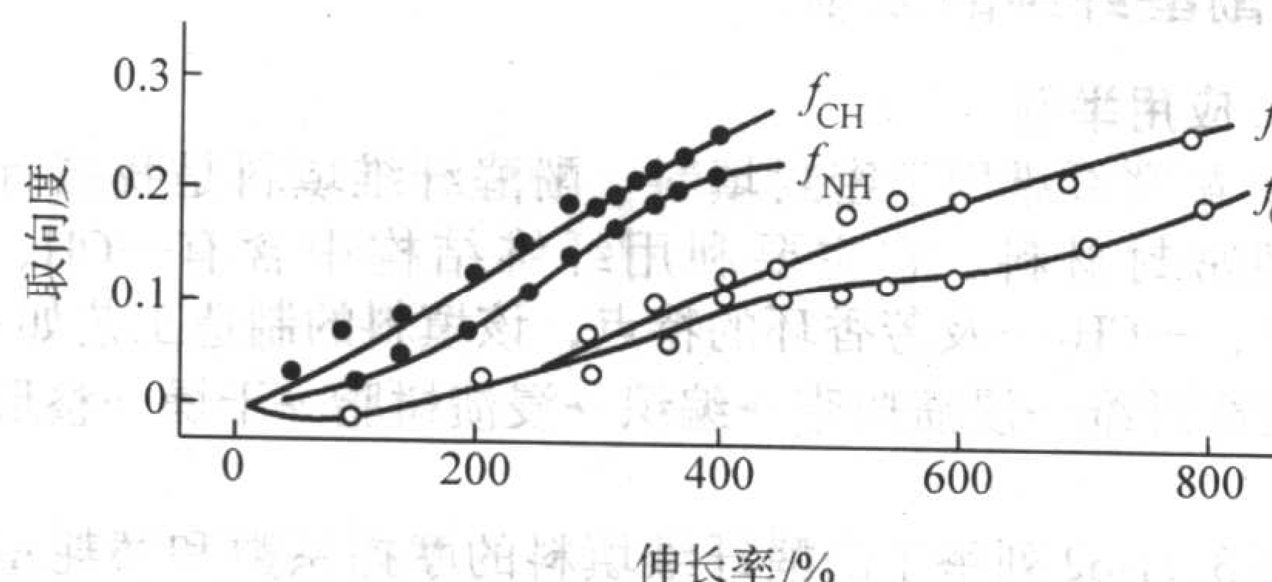


图 3.11-64　硬段为 TDI－EDA 聚氨酯的取向度－伸长率曲线

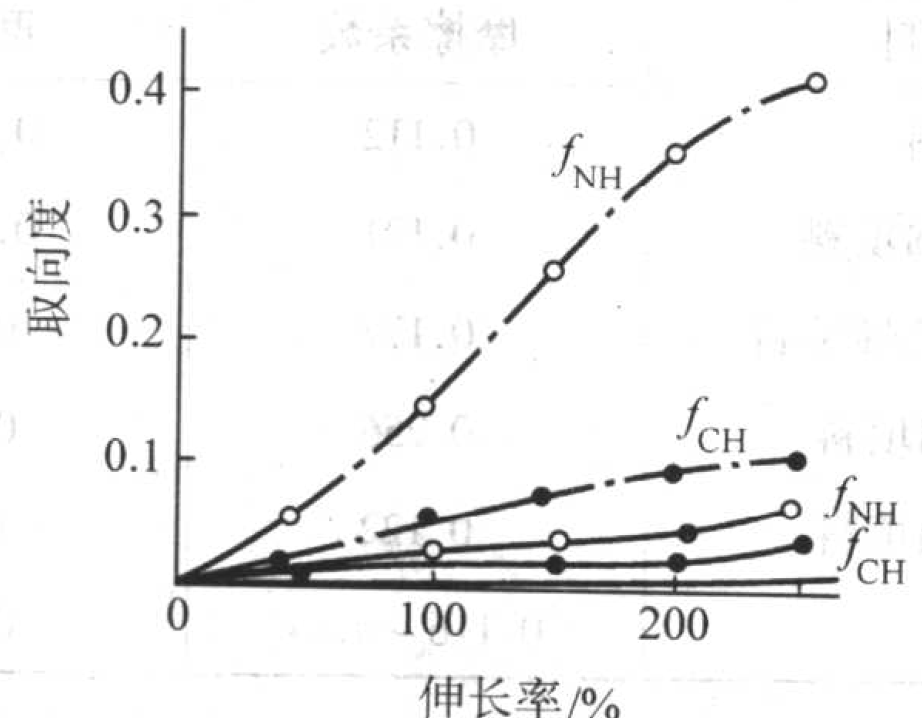


图 3.11-65　硬段为 MDI－BDO 聚氨酯的取向度－伸长率曲线

硬段从 25%提高到 30%时，两种硬段的取向度发生了很大的变化。硬段含量在 25%时，硬段只存在近程结构。硬段含量对 f_{NH} 的影响如图 3.11-66 所示。硬段含量在 31%～47%时，硬段不仅存在近程有序结构，而且还有远程结构，故取向度在同一水平，即在 0.4 左右。

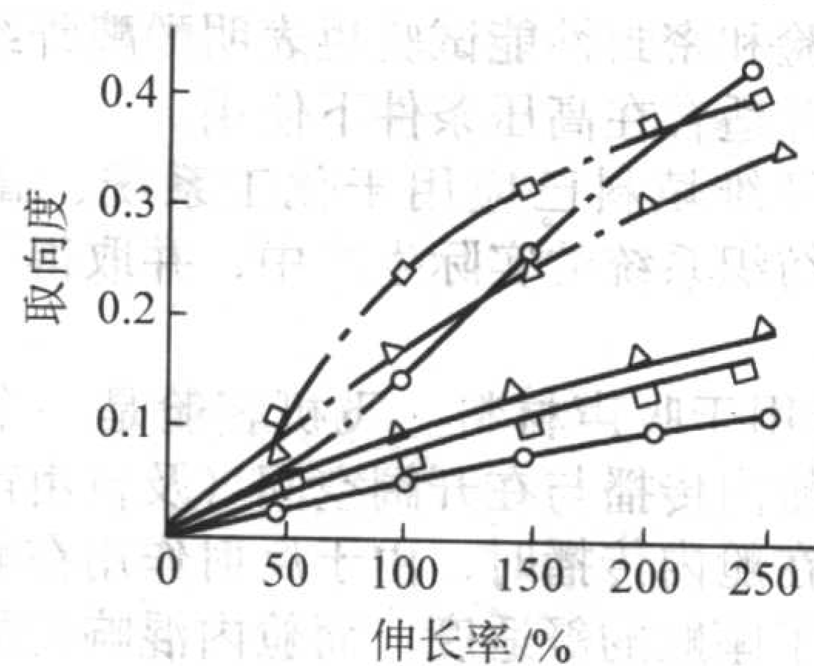


图 3.11-66　MDI－BDO－PTMO－1000 聚氨酯不同硬段含量时的取向度－伸长率曲线

2）结晶

① 硬段　在聚氨酯纤维中，硬段起交联作用，限制纤维伸长或使伸长回复。硬段的熔融与软化温度为 230～260℃，为纤维提供了必要的热性能。一般认为硬段聚集模型有两种，其一是 Bonart 的伸展链模型；其二是 Koberstein 的卷曲链模型，如图 3.11-67 所示。

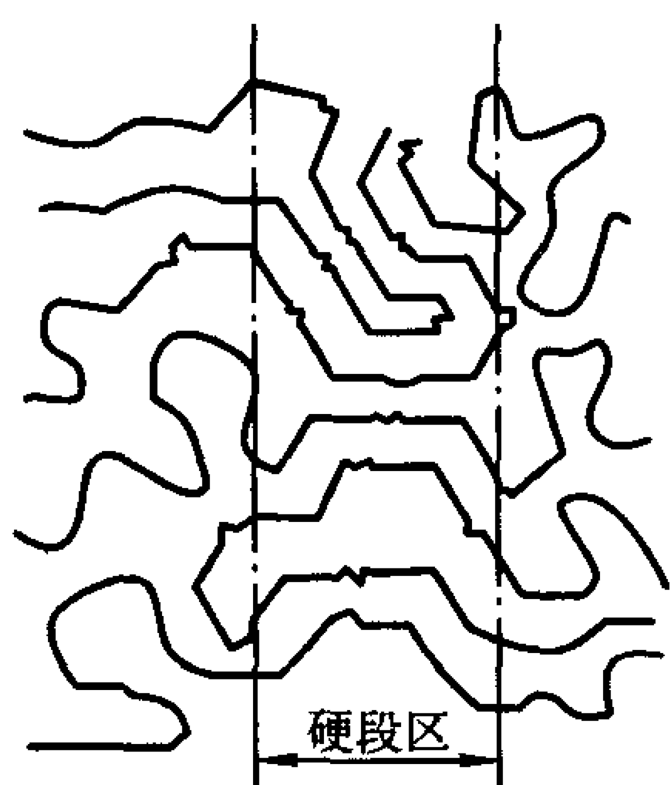


图 3.11-67 Koberstein 卷曲链模型

在伸展链模型中，较强氢键相互作用的结果，使硬段有序像棒状，优先取向成侧向有序的硬段微区，其厚度取决于硬段的平均分子量。硬段含量在 30%～60%时，硬段微区的厚度随硬段平均分子量的增加而增加，临界硬段长度为 2～4MDI。但是 MDI-BDO 的硬段单元长度为 1.5 nm。硬段含量为 60%的硬段微区厚度应该是 14 nm，但是 SAXS 测出的硬段微区的长度为 9.9 nm，表明硬段微区厚度小于平均硬段的伸展长度。因此可以判定，在伸展链中存在一定的卷曲链。在硬段含量低于 50%时，硬段微区符合伸展链模型，厚度为一个 MDI-BDO 重复单元的数值。当硬段含量在 60%～80%时，硬段微区的厚度不变，约 5.5 nm，约含 4 个 MDI 伸展的长度，这是伸展链模型所不能解释的，只能用卷曲链模型说明。如果硬段之间只存在弱的作用，链的构象接近高斯链；如果存在强的相互作用，则硬段序列优先成为较高的吸引力，使长、短硬段序列聚集在同一微区，并存在一个过渡到半晶层状球粒形态。在热塑性聚氨酯中，由于反应体系内的各种作用，使层状模型可能发生各种变化，如扭曲、弯曲、倾斜等。

在聚氨酯纤维中，硬段结晶以球晶的形式存在。硬段的相态存在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三种类型球晶。

Ⅰ型球晶特征：无双折射，无取向，无明显的结晶区域，形成相当次晶的片晶尺寸小于 10 nm；NH 氢键长且分布宽，不能堆砌成有规律的晶格；熔融温度为 207℃。文献指出，形成此种结晶的条件是低于 60℃时的静止状态。

Ⅱ型球晶特征：负双折射，择优取向，球晶中心射出片晶束，带状片晶束断面宽 12 nm，长 50～70 nm；NH 氢键短，且键长分布较窄，能量较低，紧密堆砌，有序程度较高，重复单元长度为（1.70＋0.06）nm；熔融温度 224～226℃。据文献报道，硬段的平均相对分子质量为 500～700，硬段长度为 2.5～3.5 nm；软段平均相对分子质量为 2 000～4 000，软段长度为 500～700 nm。在温度高于 140℃条件下，静止状态形成此种结晶。

Ⅲ球晶的特征：伸展的重复单元长度为 1.92 nm，取向。球晶形成的条件是伸长 400%，于 160℃退火 6 h。

在聚氨酯纤维的表面含有尺寸较小的Ⅰ型球晶和尺寸较大的Ⅱ型球晶，Ⅲ型球晶则很少存在。

球体形成于孤立的硬段富集的小块区域，低温下不能结晶，高温退火后可以形成球晶。球晶与球体相同，只是硬段含量较大（＞43%）。线型热塑性聚氨酯形成球晶结构，交联聚氨酯形成部分结晶的球体。交联的球体与线型的球晶都是微米级的，但交联的球体比线型的球晶的尺寸小。

② 软段

a）软段晶态　在聚氨酯纤维中，软段的结晶称为"冷致变硬"，影响纤维的柔顺性和低温度性能。软段的分子量过大、软段的结构过于规整等原因将会引起软段结晶。在外力作用于纤维时，软段链沿外力作用下取向并结晶，形成所谓的"力束"，当外力撤销后软段的结晶消失。聚氨酯纤维中的软段形成的力束，能够在不同的负荷和温度下发生重排。据文献报道，在伸长 100%时，脲键就能进行重排，重排的速度取决于硬段的种类和软段的长度。在拉伸场中温度达 100℃时，＞NH—O═C＜ 络合加强，重排会迅速发生。当温度达到 150～170℃时，＞NH—O═C C＜ 络合减弱至充分松开，即氢键被破坏。

软段存在 α 型和 β 型两种结晶形式，β 型为非稳态结构，当纤维经热处理后会转变为 α 型结构。据文献报道，MDI－BDO－PBA－7000 聚氨酯在伸长 100%状态下 52℃退火 60 h，得到的 α 型球晶的熔融温度为 58℃，β 型球晶的熔融温度为 49℃。α 型球晶稳定，β 型球晶不稳定。在室温下退火，β 型球晶可以转变为稳定的 α 型球晶，如图 3.11-69 所示。图中曲线 1 主要是 α 型球晶；曲线 2 是熔融态缓慢冷却条件下，α 型球晶和 β 型球晶不混合球晶体系；曲线 3 是快速冷却的条件下，只存在 β 型球晶。



图 3.11-68 MDI－BDO－PBA－7000YPU 的 DSC 图

随着硬段含量的提高，硬段微区尺寸增大，而软段微区尺寸减小。

b）无定形态　软段的数均分子量在 1 000 以下时，不能产生结晶；软段的数均分子量在 2 000 以上，硬段含量为 24%时才存在软段结晶；硬段含量大于 24%时，不可能产生软段结晶；硬段含量在 24%～46%时均无结晶出现。因此可以说，在一般情况下，软段的形态基本上是无定形态。X 射线衍射证明，软段在外力作用下的伸直过程中形成结晶，当外力撤销时迅速回缩，软段结晶消失，大分子链变为卷曲，呈现无规线团状。但软段的两端是嵌在硬段微区上的，如果存在一端没有嵌在硬段上或游离态的软段，软段在拉伸场中产生滑移，纤维产生永久变形。

③ 二相态　是微相分离不完全所产生的一种形态结构，硬段分散在软段的基质中，形成混合相，有时二相态可能以球体存在于纤维中。二相态结构对纤维的性能，特别是弹性回复性能是不利的。但是一般说来，微相分离的程度是不完全的，因此二相态或多或少地存在于聚氨酯纤维的结构中。Estes 及其同事给出了关于热塑性聚氨酯二相态结构的形态模型，如图 3.11-69 所示。

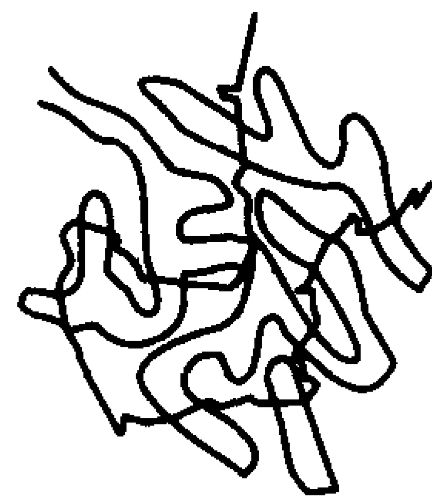
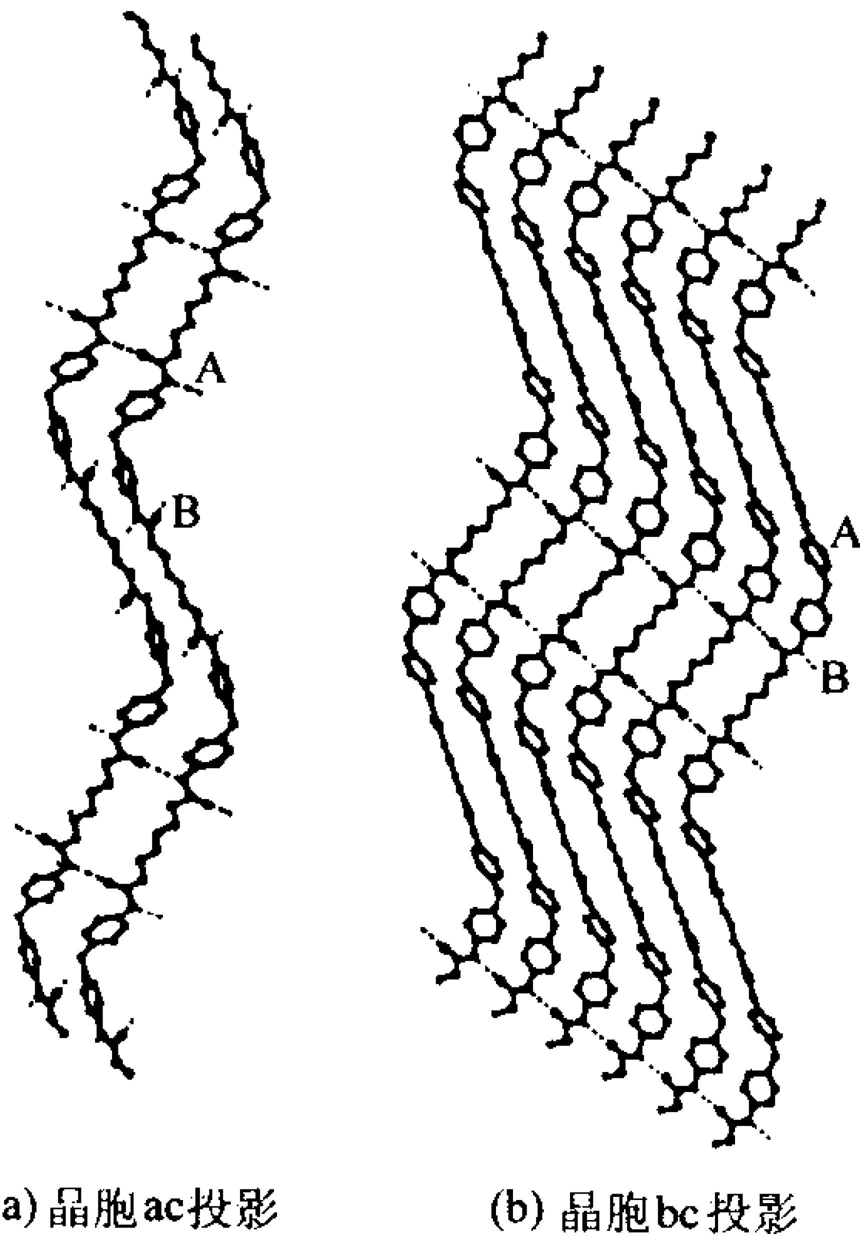


图 3.11-69 热塑性聚氨酯二相结态构的形态模型

④ 形态结构参数

硬段微区结构参数 根据甲醇封端的 MDI 单晶体，给出 MDI-BDO 硬段堆积的投影图，如图 3.11-70 所示。氨酯-A 的 $>$NH 氢键链长为 0.289 nm，氨酯-B 为 0.296 nm，系



(a) 晶胞ac投影 (b) 晶胞bc投影

图 3.11-70 MDI－BDO 硬段堆积的投影图

三斜晶胞。MDI-BDO－PBA－200 聚氨酯的 MDI－BDO 硬段含量为 53%，伸长 700%时，晶胞尺寸为：$a=0.533$ nm，$b=0.526$ nm，$c=3.868$ nm；$\alpha=113.6°$，$\beta=116.0°$，$\gamma=94.4°$。

(3) 纤维的截面结构

纺出的氨纶长丝往往是一束由单丝黏结的复丝，它与橡胶丝不同，单丝不发生分离，由于单丝很细，它们相互之间有适当的间隙，故手感柔软。而挤出的橡胶丝是一根圆形截面单丝，直径较粗，手感较硬。不同方法纺出的氨纶丝的截面也是不同的。一般干法纺制的长丝是圆形或豆形截面单丝，并具有光滑的纵视面；而湿法纺制的单丝截面呈不规则形状；化学反应法纺制的丝条具有皮芯结构特征。

8.1.2 性能

(1) 物理性能

聚氨酯弹性纤维是一种高弹性纤维，其伸长率大于 400%，最高可达 800%。300%形变时的弹性回复率在 95%以上，这是任何一种纤维所不能比拟的。氨纶的纤度范围大，一般在 22～4780dtex（1dtex＝0.1 g/km 纤维）范围，最细仅为 10dtex，是橡胶丝纤度的 3～5 倍。氨纶的密度为 1.00～1.25 g/cm^3，吸湿范围 0.3%～1.3%。聚氨酯纤维的耐疲劳性也较好，在 50%～300%伸长范围内，220 次/min 拉伸收缩试验表明，可耐 100 万次而不断裂，而橡胶丝只能耐受 2.4 万次。世界几家大公司生产的聚氨酯弹性纤维的物理性能见表 3.11-63。

表 3.11-63 聚氨酯弹性纤维的物理性能

国别及牌号	拉伸强度 /cN·tex^{-1}	伸长率 /%	回弹率 /%	300%定伸模量/cN·tex^{-1}	耐紫外线	耐洗涤	软化点 /℃	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	吸湿率 /%
美国 Lycra	8～10	600～700	95	1.5～2.4	4	3	175～200	—	1.21.3	0.81.3
美国 Numa	8.9	600	95	1.8～2.4	4	4	225～230	270	1.2	1.0
美国 Glospan	5.6	600～750	92	0.86～1.8	2	3	215	—	1.2	＜1.0
美/意 Virene	2.53	800	98	0.4	2	2	180～190	245	1.32	1.0
俄罗斯 PU Fibre	6.10	600～700	96	1.3～2.0	4	3	—	—	1.0	1.2
德国 Dorlastan	8.10	700	96	1.6	4	3	175	275	1.19	1.0
日本 Espa	8.10	700	96	1.6	4	3	—	—	—	1.2
英国 Spanzel	5.56	500～600	95	2.0	2	3	225	275	1.2	1.1

聚氨酯弹性纤维在恒速拉伸时，其应力－应变曲线开始时呈线性，但是随着伸长率的增大，应力会超比例地增加，直到纤维在抗拉强度 F 和伸长率 ε 下扯断。当拉伸不超过其扯断伸长率时，一旦撤销拉力，相当大的复原力就会使弹性纤维织物恢复到原来的尺寸。图 3.11-71 显示出典型的中等细度聚氨酯弹性纤维在第 1 次和第 5 次拉伸－释放周期的应力－应变回复曲线。

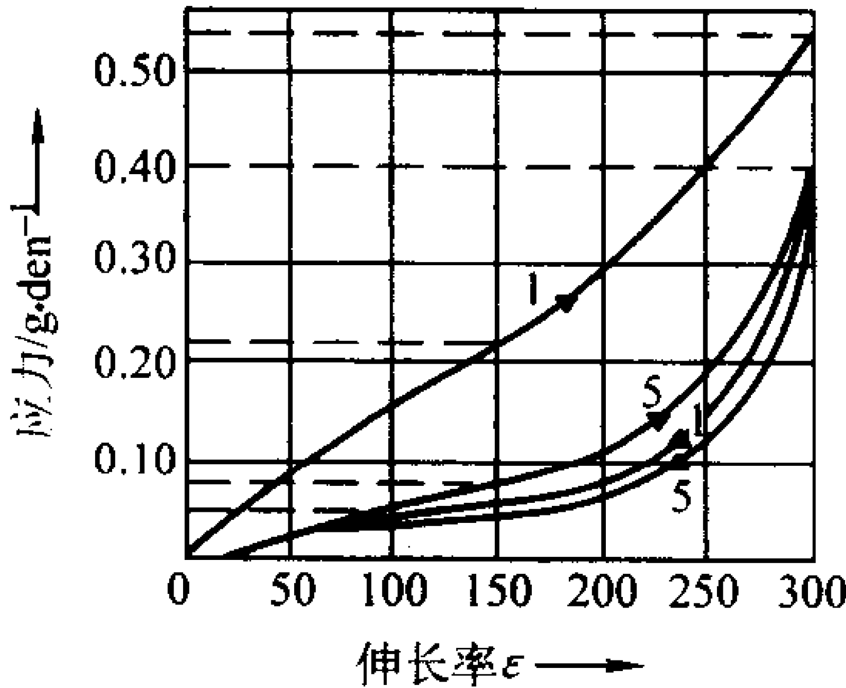


图 3.11-71 聚氨酯弹性纤维丝（Lgcra T136）的伸长回复曲线

(2) 热性能

聚氨酯弹性纤维丝的热行为决定纤维的应用与加工条件，其中市场上典型产品的热机械分析（TMA，Thermal Mechanical Analysis）数据见表 3.11-64。聚氨酯弹性纤维的凝固点远低于纺织品的实际应用温度，从实际观点来看，允许使用织物处理温度通常为 160～170℃。由于氨纶往往是在其他纤维包覆的状态下存在于织物中，因此在热定形过程中采用较高的温度（180～190℃）是允许的，但处理时间不得超过 40s。由表 3.11-63 可知，聚醚型聚氨酯弹性纤维的耐低温性较好，而聚酯型聚氨酯弹性纤维其软化点要高 6℃。

表 3.11-64 聚氨酯弹性纤维热机械分析（TMA）数据

项目	聚醚型	聚酯型
热膨胀开始温度/℃	－62	－36
热收缩开始温度/℃	－9	42
热收缩最高温度/℃	157	162
软化点/℃	160	166

(3) 染色性

聚氨酯弹性纤维与染料的亲和性好，特别是酸性染料、

分散染料以及含铬染料（更好），可染成各种色泽。由于聚氨酯弹性纤维纱在整个织物组成中仅占一定的百分比，因此在实际使用时必须始终考虑到满足所用的其他纤维要求的染色。聚氨酯弹性纤维对各种染料的染色性见表3.11-65。

表3.11-65 聚氨酯弹性纤维的染色性

染料类型	亲和性	染深性	耐光性	耐洗涤性
酸性	良	良	中～良	中～良
金属配合物	良	良	中～良	中～良
含铬金属	优	优	良	良
分散	优	优	中～良	差
直接	较差	较差	差	差
反应性	良	良	良	优
链	较差	中良	较差	差
阴离子	较差	较差	差	差

（4）化学性能

1）热降解 由于生产方法不同，聚氨酯纤维的耐热性能有较的差异。多数纤维在95～150℃下，短时间内不会有损伤，在150℃以上，纤维会发黄、发黏，强度下降。包覆丝在180～190℃热定形的时间不能超过40 s。聚氨酯纤维在热处理后强度下降，回弹性能下降，如图3.11-72和图3.11-73所示。

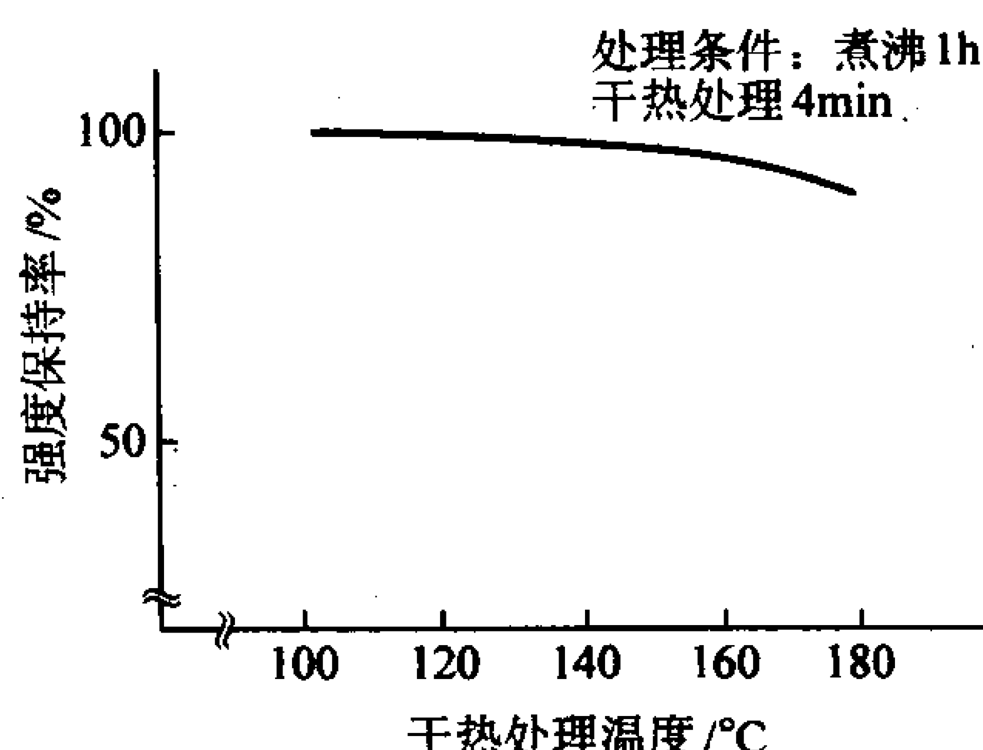


图3.11-72 聚氨酯纤维强度保持率与干热处理温度的关系

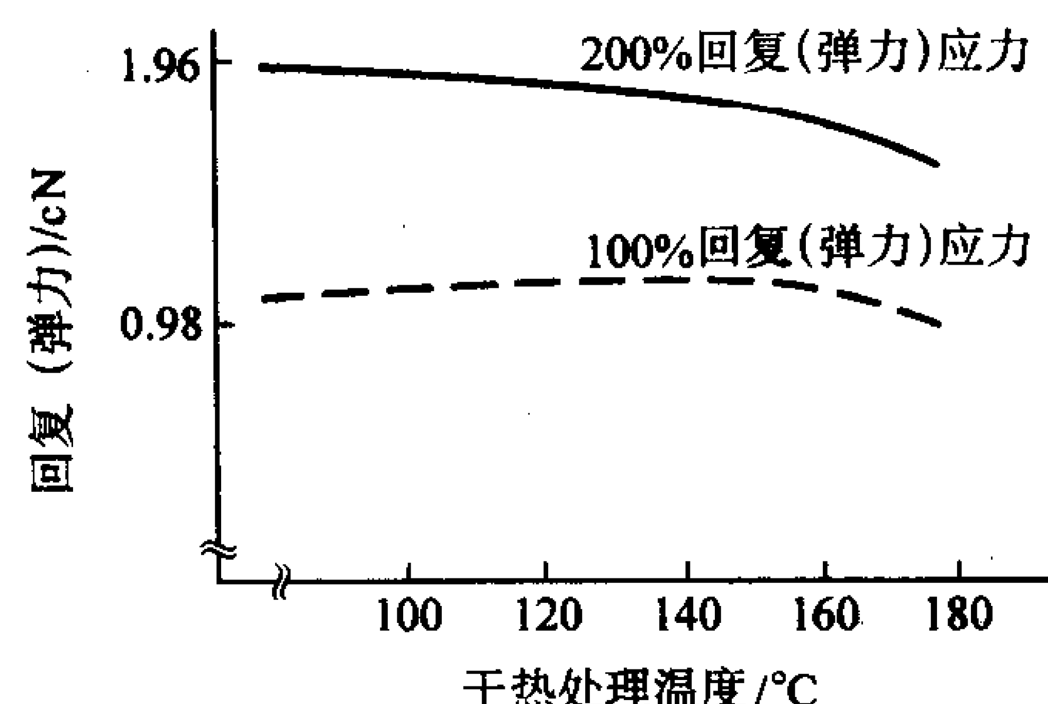


图3.11-73 聚氨酯纤维回弹性与干热处理温度的关系

聚氨酯中各基团的初始分解温度：脲基甲酸酯100～120℃，缩二脲115～125℃，氨基甲酸酯140～160℃，脲160～200℃。通常脲基甲酸酯和缩二脲的降解是可逆的，分别生成氨基甲酸酯和脲。

2）水解 聚氨酯纤维的吸湿范围为0.3%～1.3%，吸湿率的大小取决于原料的配方。干法和湿法生产的纤维的吸湿性大于熔融纺丝法生产的纤维，复丝的吸湿性大于单丝。聚酯型聚氨酯纤维的吸湿率为0.5%～1.2%；聚醚型聚氨酯纤维的吸湿率为1.2%～1.5%。水对聚氨酯纤维有类似增塑剂的增塑作用，在水的增塑作用下纤维的抗拉强度下降，聚酯型聚氨酯纤维的抗拉强度下降10%，聚醚型聚氨酯纤维下降20%。若将纤维充分干燥后，抗拉强度仍能恢复到吸水之前的水平。聚氨酯纤维在热水中处理后，强度下降，伸长率增加，如图3.11-74所示。

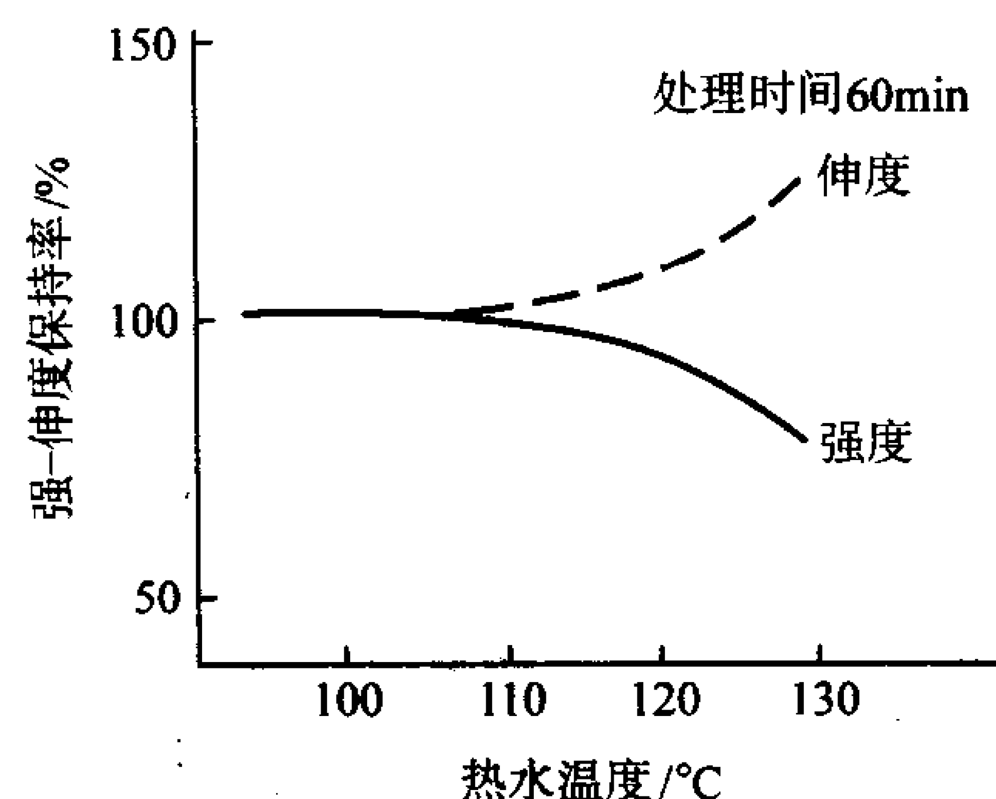


图3.11-74 聚氨酯纤维强-伸度保持率与热水温度的关系

3）光氧化降解 引起聚氨酯纤维光降解的主要是紫外线。紫外线的波长为190～350 nm，会引起含芳环的聚氨酯纤维氧化降解。紫外线可以使聚氨酯产生交联、变脆和不溶解，使纤维由黄色变为棕色。聚氨酯纤维在光照射下脆化，强度下降，如图3.11-75所示。

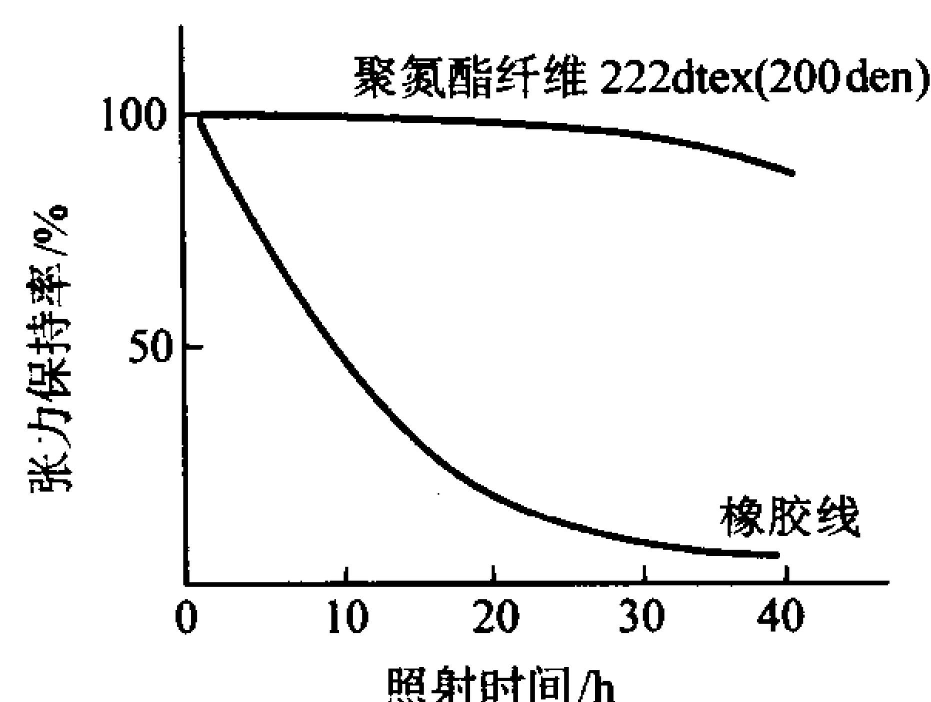


图3.11-75 聚氨酯纤维张力保持率与紫外线照射时间的关系

4）微生物降解 由于聚氨酯纤维中的氨酯键与蛋白质中的肽键相似，在适当的温度和湿度条件下，容易受到微生物的侵袭发生降解。微生物降解通常以化学方式进行，在微生物的作用下，酶进入高聚物的活性位置并发生作用，使聚氨酯纤维发生水解反应。脂肪族聚氨酯的生物稳定性更差。聚氨酯纤维发霉变质不但影响外观，还会降低纤维的力学性能，并缩短纤维的使用寿命。

5）热氧化降解 因热引发的氧化降解称为热氧化降解。聚醚型聚氨酯的热氧化降解稳定性比聚酯型聚氨酯差。聚醚聚氨酯的热氧化降解是按自由基反应机理进行的。醚键的α碳上激发出一个H原子后生成仲碳自由基，与氧结合生成过氧化物自由基，然后夺取其他烷基上的H原子形成氢过氧化物，氢过氧化物分解成氧化物自由基和羟基自由基。分解后的氧化物自由基可以分解成两种产物，碳－碳键断裂形成甲酸酯和烷基自由基，碳-氧键断开形成醛类化合物。

氢氧化物引发的反应过程约在80℃开始，在高于100℃时加速。聚醚的热氧化稳定性因其结构的差异而不同，其稳定性按以下顺序依次下降：

聚四亚甲基二醇＞聚氧亚乙基二醇＞聚氧亚丙基二醇

聚酯型聚氨酯纤维的热氧化稳定性优于聚醚型聚氨酯，如由聚己二酸丁二醇酯二醇（PEA）和2，4－甲苯二异氰酸酯（2，4－TDI）及三羟甲基丙烷（TMP）合成的聚氨酯、由PTMG/2，4－TDI/TMP型聚氨酯在空气中经受150℃、1 h的应力松弛后，PEA型聚氨酯的强度保留90%，PTMG型聚氨

酯的强度则只保留72%，如图3.11-76所示。

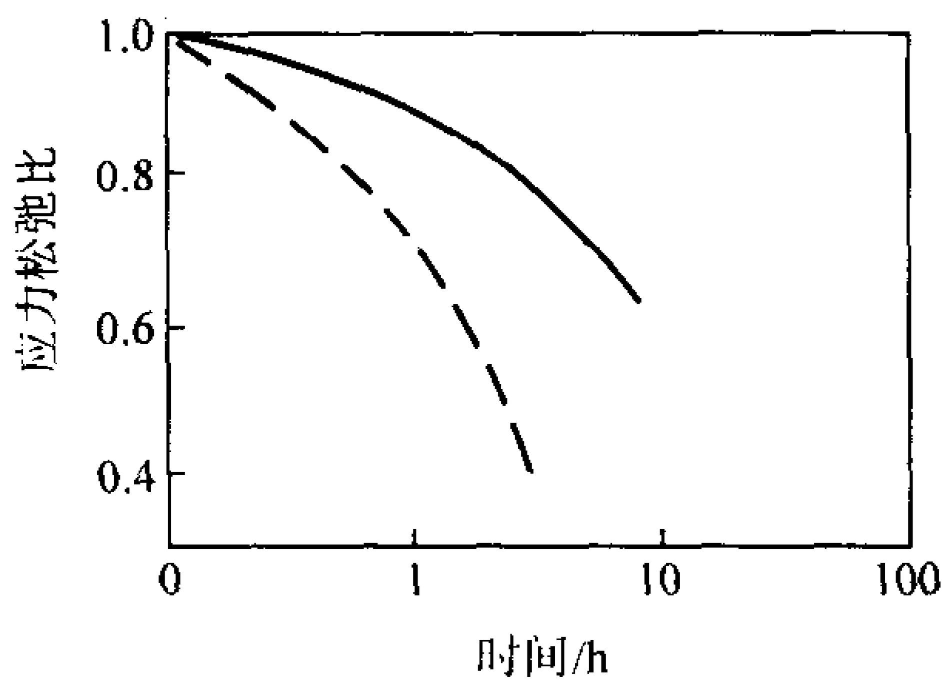


图3.11-76 聚氨酯的热氧化降解性能

6）耐化学药品性 聚氨酯弹性纤维能耐多数的酸、碱和化学溶剂，但有些品种耐热碱性较差，如聚酯型聚氨酯弹性纤维在热碱中会发生分解；氯酸钠等漂白剂会使纤维变黄，强度下降，表3.11-66列出了聚氨酯弹性纤维耐化学药品性能。

表3.11-66 聚氨酯弹性纤维耐化学药品性能

药品名称	处理条件	强度变化	色泽变化
氢氧化钠	1%，5℃，24 h	无	无
纯碱	pH = 10，90℃，1 h	无	无
醋酸	1%，50℃，24 h	无	无
乙二酸	1%，50℃，1 h	无	无
硫酸	pH = 3，90℃，1 h	无	无
全氯乙烯	50℃，24 h	无	无
热水	100℃，3 h	无	无
双氧水	8%，88℃，1 h	无	无
亚硫酸钠	0.08%，85℃，30 min，pH = 3.5	下降	变黄
亚硫酸氢钠	0.5%，50℃，24 h	无	无
NO_2 气体	500×10^{-6}，2 h	无	略变黄
矿物油	室温，2个月	无	无
芳香族油	室温	略有下降	无
植物油	室温	略有下降	无
肥皂液	1.3 g/L，40℃，1 h	无	无
海水	100%，38℃，2周	无	无

8.2 聚氨酯纤维的品种

8.2.1 根据聚氨酯分子结构分类

根据分子链结构中软链段部分是聚酯或聚醚，聚氨酯纤维可以分为聚酯类和聚醚类两大类。

聚醚类聚氨酯弹性纤维的弹性回复性、低温特性、耐水解性、耐碱性都很好，但是耐氯性稍差一些。然而，这类纤维的伸缩性相当好，这是作为聚氨酯弹性纤维所必需的基本性能。同时，目前世界上90%的聚氨酯弹性纤维是聚醚类的，并且还在不断地扩大生产设备。

聚酯类聚氨酯弹性纤维的弹性回复性、耐热性稍差一些，酯键的水解性及防霉性能低，耐热性也低。根据上述性能，这类纤维主要用于高定形的连裤袜或与羊毛的交织之用。

聚醚类聚氨酯弹性纤维固然有一些弱点，但是，通过对聚合物进行分子设计，使其不仅有优良的弹性回复性，兼有良好的耐氯性、低温定形性、低弹性的聚醚类聚氨酯纤维也已开始进入市场。

8.2.2 根据聚氨酯弹性纤维的纺丝方法分类

1）干法纺丝 干法纺丝技术是当前氨纶工业生产应用最为普遍广泛的纺丝方法，占目前世界氨纶总产量的80%。世界氨纶头号大厂商Bayer公司的Dorlastran氨纶纺丝工艺就是典型的干法纺丝法。干法纺丝速度快，一般纺速为200～600 m/min，也可以高达800 m/min以上，可纺细旦丝，纤度可达22.2～29.4dtex，而且纤维品质优良。

干法纺丝法是以扩链后的线型嵌段共聚物为原料，以DMF、DMAc为溶剂，采用加热搅拌配制成25%～35%浓度的溶液，经过滤、脱泡得到黏度均匀的纺丝原液，用计量泵压入纺丝机头从喷丝头挤出到空气中，用热空气将挥发溶剂吹走，形成的细丝条并卷绕成丝锭。

2）湿法纺丝 湿法纺丝配制的纺丝原液与干纺相同，只是从喷丝头压出的细流进入温水（90℃以下）凝固浴，溶剂在温水中脱去，细流凝固成纤维，经洗涤干燥卷绕成丝锭。因凝固温水浴的流体阻力限定了纺丝原液挤出的细流和溶剂的分散速度，所以湿法纺丝速度较慢，一般为50～150 m/min，成品质量优良。但设备装置投资费用大，生产成本高。目前日本富士纺公司的Fujibo氨纶生产技术就是代表性的湿法纺丝法。

3）熔融纺丝法 熔融纺丝法是将聚氨基甲酸酯嵌段共聚物切片干燥去除水分后送入配备有加热设备的螺杆挤压机制成熔体，用计量泵压入纺丝机的喷丝孔，挤出的熔体细流经拉伸变细，冷却成细丝卷绕成纱锭。目前采用该技术生产氨纶纤维的是日本日清公司。近年来东洋纺织也已开发了熔融纺丝法。各国溶液纺丝聚氨酯纤维的质量指标见表3.11-67。

表3.11-67 各国溶液纺丝聚氨酯纤维的质量指标

国家	美国	美国	意大利、美国	俄罗斯	德国	日本	英国
商品名称	Lycra	Glospan	Virene	PU纤维	Dorlastan	Espa	Apanzelle
纺丝方法	干纺	反应法	湿法	干纺	干纺	干纺	反应法
软段类型	聚酯、聚醚	聚酯	聚酯	聚醚	聚酯	聚醚	聚酯
异氰酸酯	MDI	TDI	TDI、MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
扩链剂	二胺肼	二胺	二胺	二胺	二胺	二胺	二胺
断裂强度/$cN\cdot tex^{-1}$	7.9～8.8	4.9～5.98	2.46～2.99	5.98～8.8	7.9～8.8	7.9～8.8	5.3～5.93
断裂伸长率/%	600～700	600～750	800	600～700	675～750	700	500～600
回弹率/%	95	92	98	96	86	96	95
弹性模量/$dN\cdot tex^{-1}$	1.5～2.06	8.54～17.95	3.96	12.94～20.24	12.32～14.08	15.84	20.24

续表 3.11-67

国家	美国	美国	意大利、美国	俄罗斯	德国	日本	英国
耐紫外线	4	2	2	4	3	4	2
耐洗涤性	3	3	2	3	4	3	3
软化点/℃	175 ~ 200	215	189 ~ 190	—	175	—	275
熔点/℃	—	—	245	—	275	—	225
相对密度	1.077 ~ 1.3	1.077	1.295	0.98	1.167	—	1.077
吸湿性	0.8 ~ 1.3	< 1.0	1.0	1.2	1.0	1.2	1.1

熔融纺丝法是采用聚合物熔融流体在 160 ~ 220℃下成形的方法。纺丝速度一般可达 200 ~ 800 m/mim。此方法仅应用于热稳定性良好的氨基甲酸酯嵌段共聚物。该纺丝方法不需溶剂和凝固浴，装置设备简单，原材料费用生产成本较低，是最为经济的纺丝方法。熔纺聚氨酯纤维的质量指标见表 3.11-68。国内聚氨酯纤维规格及质量指标见表 3.11-69。

表 3.11-68　熔纺聚氨酯纤维的质量指标

质量指标	软段类型	
	聚酯	聚醚
线密度/dtex（den）	48 ~ 50（43 ~ 45）	46.38（41.78）
断裂强度/cN·tex^{-1}	14.64	11.82
断裂伸长率/%	613 ~ 620	458.67
100%定伸应力/cN·tex^{-1}	0.71	25.58
300%定伸应力/cN·tex^{-1}	2.21	840.99
沸水收缩率/%	10 ~ 15	10 ~ 15
300% × 6 次弹性回复率/%	98	96.63

表 3.11-69　国内聚氨酯纤维规格及质量指标

线密度/dtex（den）	22 (20)	44 (40)	77 (70)	154 (140)	231 (210)	308 (280)	462 (420)	924 (840)	1 232 (1 120)
线密度偏差/%	± 1.0	± 2.0	± 3.0	± 4.0	± 5.5	± 7.0	± 10.0	± 20.0	± 28.0
断裂强力/cN	± 21.56	± 43.12	± 73.50	± 123.48	± 176.40	± 235.20	± 343.00	± 617.40	± 769.30
线密度/dtex（den）	22（20）	44（40）	77（70）	154（140）	231（210）	308（280）	462（420）	924（840）	1 232（1 120）
断裂伸长率/%	425 ± 75	445 ± 75	480 ± 75	490 ± 75	500 ± 75	550 ± 75	570 ± 75	610 ± 75	610 ± 75
弹性回复率/%	≥96	≥96	≥95	≥95	≥95	≥95	≥95	≥95	≥95
沸水收缩率/%	≤18	≤18	≤13	≤9	≤7	≤5	≤5	≤5	≤5

8.3　改性

8.3.1　物理改性

（1）共混法

1）耐氯、耐水解聚氨酯纤维　在纤维中填加活性氯中和剂，可以提高聚醚型聚氨酯的耐氯性能。据文献报道，该耐氯纤维中含有 0.1% ~ 10%的络合氧化物、氢氧化镁、锌和铝，再用聚烷基硅氧烷和含 0.01% ~ 10%磷酸酯的矿物油处理，经处理的纤维中含有酸化物微粒子，在醚键断裂之前，可捕捉到活性氯，防止醚键破坏，提高纤维的耐氯性。但是第一代活性氯中和剂处理的纤维不能与锦纶混纺，因为锦纶中的强化剂（单宁）与活性氯中的加强剂反应。

日本旭化成研制的耐氯、耐水解聚醚型聚氨酯纤维是在聚氨酯中填加用高级脂肪酸活硅烷偶联剂处理过的水合碳酸铝镁盐 [$Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 5.5H_2O$]，此种聚氨酯纤维可以在 3×10^{-4}%的 NaCl 水溶液中浸渍 68 h，仍然保持 50%的强度。但是不含碳酸铝镁盐的聚氨酯纤维在 3×10^{-4}%的 NaCl 水溶液中浸渍 29 h，即损失 50%的强度。

2）抗菌纤维　日本东洋纺织采用聚己二酸乙二醇丁二醇共聚酯和 MDI 制成的预聚物，用 1，2 – 丁二醇扩链并添加 150×10^{-4}%的 2，3，5，6 – 四氯代烷 – 4 – 甲磺基吡啶，经干法纺丝纺制的聚氨酯纤维织物经 20 次洗涤后，其抗菌性能仍符合日本工业标准的要求。在 70℃和相对湿度 95%的条件下保持 14 天后，其强度仍保持 90%，而一般的聚氨酯纤维织物的强度保持率仅为 30%。

日本富士纺公司研究出一种抗菌吸臭的聚氨酯纤维。在氨基甲酸酯纺丝溶液中加入质量分数为 5% ~ 10%（相对于氨基甲酸酯）的环糊精包囊杀菌剂和 Zn、Cu 或 Ni 的硅酸盐粉末组成的添加剂，经干法纺丝制取断裂强度为1.14cN/dtex、断裂伸长率为 570%的聚氨酯纤维，灭菌率可达到 99.5%。同时这种聚氨酯纤维对 NH_3 和 H_2S 气体有较高的吸附率。

3）染色牢度的改进　在纺丝液中添加酚类抗氧剂或苯并三唑类紫外线吸收剂与酚类抗氧剂复合的防老剂，都使聚氨酯弹性纤维的染色牢度、洗涤牢度、耐晒牢度显著提高。

例 1　将相对分子质量为 1 320 的聚四氢呋喃 2 640 份与 1 000 份 MDI，于 80℃、氮气流中反应 30 min，制得两端为—NCO 的预聚体。将预聚体于 30 ~ 40℃下加入 16.8 份 *N*，*N*-二甲肼（$CH_3NHNHCH_3$）与 350 份二甲基酰胺配置的溶液中，然后再添加 6 000 份的二甲基甲酰胺，使预聚体溶解，并冷却至 5℃。再缓慢加入 148 份 1，2 – 丙二胺与 2 500 份二甲基甲酰胺配置的溶液，发生链增长反应。此时，溶液的黏度逐渐增大。当达到 100 Pa·s 时停止加入 1，2 – 丙二胺 – 二甲基甲酰胺，此时添加量为 90%左右。然后添加 9.5 份溶解于二甲基甲酰胺中的 60%硫化锌浆液以及 6 份酚类抗氧

剂。制成的纺丝液经过20孔的喷丝头，于循环的热空气流中以200 m/min的纺丝速度挤出。将丝拉伸3倍后，卷成280 den纤度的弹性丝。丝的强度为0.85 g/den，伸长率为624%，弹性回复率为94%。该弹性丝用染料进行染色，染色量为19.04 mg/g，颜色为深蓝色，耐晒劳牢为4级，洗涤牢度为5级，气体牢度亦为5级，耐污染性好。

例2　将相对分子质量为800的聚四氢呋喃160份与80/20的TDI17.4份以及150×10^{-6}的二月桂酸二丁基锡于60℃下反应30 min，再添加MDI 50份，于30℃下继续反应30 min，便制得两端为—NCO的预聚体。在预聚体中，加入0.6份*N*，*N*-二甲肼溶于45份二甲基甲酰胺的溶液，反应后加入400份二甲基甲酰胺，使预聚体完全溶解。将反应液冷却到3℃，再加入7.4份1，2－丙二胺溶于100份二甲基甲酰胺的溶液，并进行激烈搅拌，溶液的黏度缓慢上升至120 Pa·s（20℃）。黏度达到后，停止添加丙二胺。此时丙二胺的添加量约为95%。在经过扩链反应的溶液中，加入0.36份含60%硫化锌的二甲基甲酰胺浆液，再添加占聚合物质量分数1%的UV－327与抗氧剂，制成纺丝液。通过20孔的喷丝头进行湿法纺丝，在80℃热水中以16 m/min的纺丝速度挤出，在卷取前涂上滑石粉以防弹性丝的黏合。再于沸水中处理10 min，然后干燥，制得纤度为420 den的弹性丝，丝的强度为0.80 g/den，伸长率为660%，弹性回复率为94.8%，耐晒牢度达4～5级，洗涤牢度为5级，气体牢度为5级，耐污染性好。

（2）涂层

日本Unixar公司研制出一种滑爽型聚氨酯纤维。据文献报道是由每摩尔的OH≥1的聚有机硅氧烷、二异氰酸酯、多元醇合成的聚氨酯，将溶液纺丝得到的纤维，用10份（相对聚氨基甲酸酯）油剂进行涂层。如用60份的已二酸/3－甲基戊二醇/甲基硅氧烷二醇/环氧乙烯进行接枝共聚，再与甲醚共聚制取聚氨酯，将经熔法纺丝得到的聚氨酯纤维用聚硅氧烷油剂上油，上油量达2%（质量分数），即可得到滑爽型聚氨酯纤维。

8.3.2　化学改性

1）耐高温纤维　日本钟纺在20%的聚己二酸丁二醇酯与MDI合成的预聚体中加入80%的聚己二酸己二醇酯、MDI及1，4－丁二醇合成的熔纺聚氨酯纤维，具有较好的耐热性能。

日本旭化成用脂肪族聚碳酸酯二醇、1，6－己二醇和1，5－戊二醇的混合醇与MDI合成的聚氨酯的干纺纤维，伸长率为618%，具有较好的耐高温性能。此种纤维与聚丙烯纤维经编的紧身衣与200℃的金属板接触，128 s后才断裂，表现出良好的耐热性能。据文献报道，还开发出一种ロイカBX聚醚型聚氨酯纤维，经高温处理后与涤纶混纺，具有较高的热稳定性，并可以在低温下使用。

日本可乐丽公司用含有1，9－壬二醇或聚碳酸酯二醇的混合二醇制取的熔纺聚氨酯纤维，具有优异的耐高温性能。

美国NOVEON公司采用聚四氢呋喃二醇、MDI、芳香族低分子二醇制取的熔纺聚氨酯纤维，可以在130℃下染色，具有良好的耐高温性能。

日本东洋纺织公司开发的ェヶハT－765是一种干纺的高耐热性、耐化学药品的聚氨酯纤维。这是一种不易变黄，不易脆化，耐光、耐洗涤、耐煤气，具有优异的耐伸缩疲劳性且透明的聚氨酯纤维。据文献报道，它可以与涤纶混纺且在高温下染色，在干热及湿热处理时具有较高的稳定性。

2）耐氯、耐水解纤维　美国杜邦公司以聚（2，2－二甲基－1，3－二酸二丙酯）、MDI、1，3－二氨基环己烷、1，2－乙二胺合成的聚氨酯干纺制取的纤维，在pH＝3、70℃含氯的热水中浸渍1 h，保持40%的强度。普通的聚氨酯纤维在同样条件下强度已经下降为零。杜邦公司生产的T－259型聚氨酯纤维制成的游泳衣，其耐氯性能是普通聚氨酯纤维制成的游泳衣的4倍。

3）耐低温性纤维　如果聚氨酯纤维伸长使所需的应力过大（模量较高），穿着时对人体的束缚感过大，不适于老人和幼儿穿着。据文献报道，日本旭化成公司研制了一种新型催化剂，用于合成含有支链的2，3－丁二醇的生产。用2，3－丁二醇合成含有支链的聚醚二醇来生产聚氨酯纤维，模量较低，适于老人和幼儿穿着；在低温下具有良好的低温性能，可用于制作冰上运动服。据报道，东丽杜邦公司也有同样的产品上市，其名称为T902。

日本大赛路公司推出具有良好的低温性能的聚氨酯纤维，主要用于制作运动装。据文献报道，此种聚氨酯纤维是采用聚己二酸戊四醇酯与ε-己内酯进行酯交换的产物，与MDI反应合成的聚氨酯经熔法纺丝（180～220℃下熔纺，也可干纺或湿纺）制取的聚氨酯纤维，弹性回复率可达75～90%。

日本东丽公司研制一种具有良好的低温性能的聚氨酯纤维。据文献报道它采用壬二酸-1，4－丁二醇和MDI合成的预聚体，用3－甲基率1，5－戊二醇扩链的热塑性聚氨酯，共混一定量的聚氧化乙烯硅氧烷。此种纤维在0℃时伸长率50%条件下的弹性回复率为97%，而用1，4－丁二醇扩链的聚氨酯纤维在同样条件下的弹性回复率仅为40%。

8.4　用途

聚氨酯弹性纤维具有极好的伸缩性，目前在国内外已广泛应用于针织或机织的弹性织物，使用形式主要有：裸丝、包芯丝、包覆纱、合捻线及无纺布。

聚氨酯弹性纤维的一般用途见图3.11-77和表3.11-70。

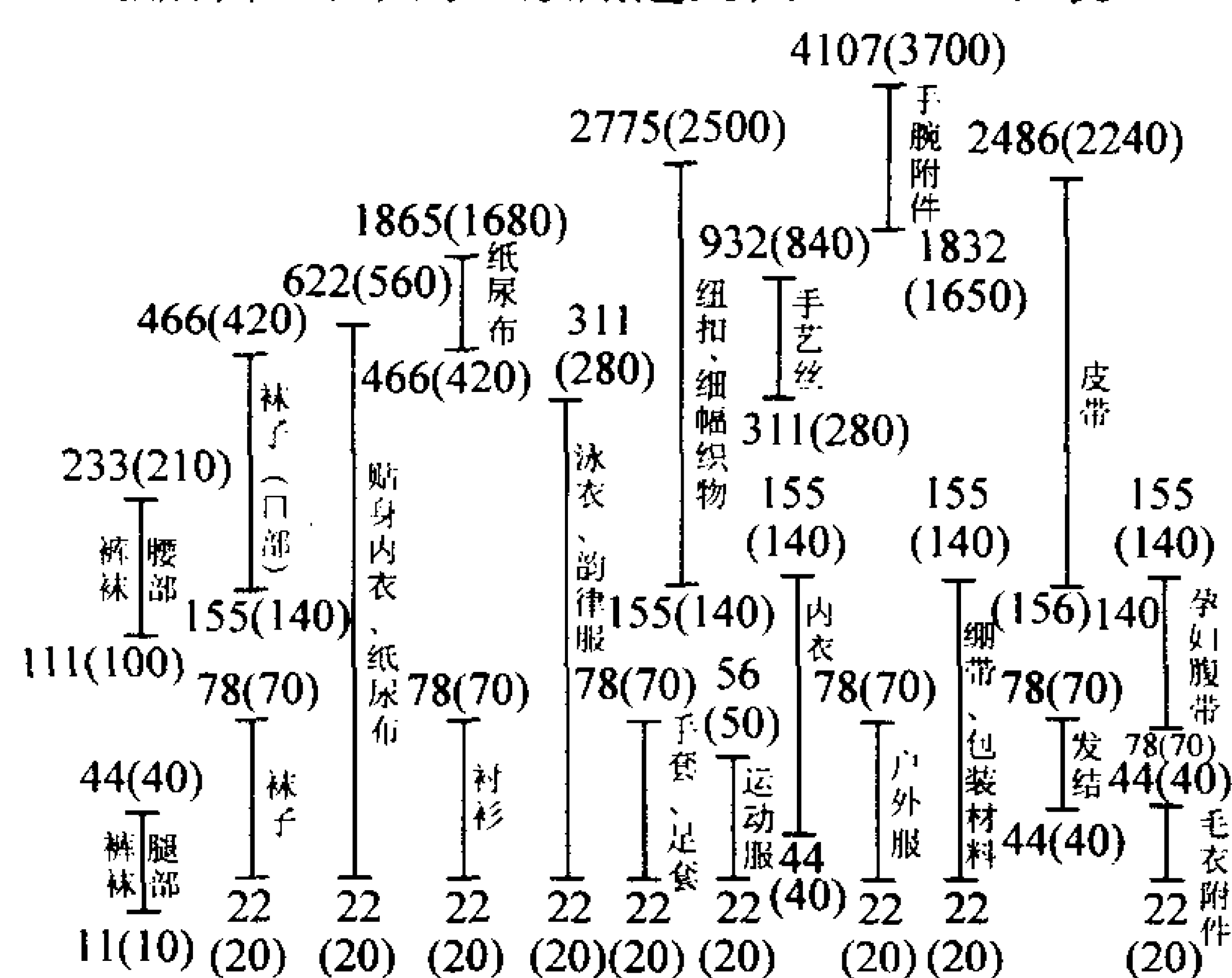


图3.11-77　不同线密度（dtex）聚氨酯纤维的用途

8.4.1　裸丝

裸体氨纶丝称裸丝，是纺丝厂提供的管丝或经轴纱。裸体弹性纤维是最早使用的弹力丝，它分低特（tex）的长丝单纤丝和高特的复合丝。这种丝的拉伸回复性好，不用纺纱加工便能生产，具有成本低的优点。因此，目前仍使用在一些弹力织物上。氨纶裸丝因其滑动性较差，单丝制造要具备很高的技术，直接用来做织品的情况不多，一般适用于与锦纶等长丝交织，主要产品是拉舍尔经作衬纬或用纬编织紧身衣、运动衣、护腿袜、外科用绷带和袜口、袖口以及用于钟表、仪表行业的小型或轻型传送带。由于氨纶丝的摩擦系数大，与轮子的摩擦系数为0.97～1.30，相当于羊毛（0.14～0.17）的5～7倍，为涤纶、锦纶等合成纤维的3～4倍，所以，在织造中产生的摩擦力大，容易产生意外伸长、张力不匀以及静电等问题。使用在成衣中，则手感粗糙、吸汗性差。

表3.11-70 聚氨酯纤维的应用领域

商品领域	商品	目的	使用坯布	使用材料	
				聚氨酯纤维/dtex	表面材料
女性内衣	紧身内衣（吊袜带、胸罩、内裤）	自由尺寸性 固定性 体形修正	经编 圆织 横编 机织	20～420	锦纶、涤纶、棉纱、腈纶、毛、混纺丝
	内衣（无领衫、一般内裤、生理内裤、短裤、衬裙）	自由尺寸性 固定性 尺寸稳定性	圆织 经编 横编	20～70	锦纶、涤纶、棉纱、腈纶、毛、混纺丝
泳装韵律服	一般泳装、竞赛泳装、鞋罩、一般韵律服、舞蹈用韵律服	自由尺寸性 固定性 紧缩性 体形修正	经编 圆织 机织	20～280	锦纶、涤纶、棉纱、腈纶、毛、混纺丝
男性内衣	内衣、内裤、支承物、手腕附件、平口裤、运动裤	自由尺寸性 固定性 紧缩性	圆织 横编 机织 经编	20～70	棉纱、腈纶、毛、混纺丝
袜子	男女袜、学生袜、婴儿袜、运动袜、长统袜	自由尺寸性 固定性	袜编	20～70	棉纱、腈纶、锦纶、涤纶、混纺丝、毛
	裤袜（一般用、医疗用）	自由尺寸性 固定性	袜编	20～40	锦纶、涤纶、棉纱
纽扣细幅织物	纽扣 橡胶织物	伸缩性 耐久性 紧缩性	针织 细幅织物	140～2 500	棉纱、锦纶、涤纶
附件	短裤、衬衫附件、睡衣附件、长外套附件	固定性 紧缩性 尺寸稳定性	圆织 横编 经编	40～280	棉纱、腈纶、毛、锦纶、涤纶、混纺丝
粗斜纹布		固定性、穿着性	机织	20～70	棉、毛
运动衣料	一般运动服、网球服、滑雪服、骑马服、冰球服	固定性 紧缩性 尺寸稳定性 穿着性	圆织 经编	20～50	棉纱、锦纶、涤纶、毛
医疗用具	绷带类 包装材料	紧缩性、伸缩性	细幅织物机织	20～140	棉纱、锦纶
毛衣	毛衣附件	固定性 紧缩性 尺寸稳定性	横编	420～1 680	棉纱、锦纶、涤纶、毛、混纺丝
纸尿布	尿布袋	伸缩性	机织	100～140	
罩用坯布	汽车内装饰布、沙发布	伸缩性	横编	100～140	锦纶、毛、涤纶、其他
其他	腹带 帽 鞋 家具、产业用品 头带 饰品 工艺品	紧缩性、伸缩性	圆织 横编 机织 经编 制网 — —	70～140 40～70 140～280 140～280 40～70 280～840 2 000	棉纱、毛、腈纶 腈纶、毛 棉纱、锦纶 锦纶

8.4.2 包芯纱

包芯纱简称CSY，是以氨纶丝为纱芯，外包一种或几种非弹力的短纤维（棉、毛、涤棉、腈纶、涤纶等）纺成的纱线，可以纺成较细的纱（8.4tex）。芯丝提供优良的弹性，而

外围纤维则提供所需的外表特征。这种纱线具有三个重要特点：具有与棉（毛、涤纶等）纱同样的手感和外观，同天然纤维组成的外鞘吸湿性好；这种纱的弹性好；弹性百分率能控制在20%以下，可根据产品的用途选择不同的弹性值，这是棉、麻、丝、涤纶、腈纶、锦纶等纤维所不能达到的。这种纱线适用于中、低弹力织物，既可用于机织物，也可用于针织物，为人们所喜爱。

棉包芯纱的织物具有棉布的风格、手感和性能，其他纤维的包芯纱（毛、涤棉等）亦然。棉纺系统中广泛采用包芯纱，可以织造多种棉型织物，产品的适用性强。

将氨纶使用到毛织品中就会得到氨纶弹力毛织物，氨纶同毛一起染色有困难，但氨纶毛包芯纱的氨纶丝不外露，外包的毛纤维有良好的包覆性能，保持了毛织品的高档感，克服了染色困难。氨纶毛织物是当前国际市场上流行的服装面料，是结构新颖的产品，它不仅具有一般毛织物的外观和良好的保暖性能，而且织物回弹性好，穿着时能显示出美观的体形，并且伸缩自如，给人以舒适的感觉。

8.4.3 包覆纱

包覆纱又称包缠纱，它是以氨纶为芯，外包以合成纤维长丝或短纤维纱线按螺旋形方式对伸长状态的弹力长丝予以包覆而形成的弹力纱。包覆纱的特征是手感硬挺、纱支粗，其伸长率可达200%，在高弹织物中可获得50%左右的弹性。合成长丝包覆纱的成纱强力比一般短纤维包覆的要高，但纱线外表缺乏天然纤维的特色。这种纱主要用于要求高弹的针织物，部分用于梭织物。用包覆纱织制的面料较厚实，特别适于织造运动紧身衣，如游泳衣、滑雪服与妇女紧身衣等。包覆纱根据用途选择适当的芯丝和外覆丝，其强力比裸丝高，可根据用途适当限制其伸度和弹性，纺制出符合要求的纱线（色泽与面料一样或染色后也能显示出同一色相），不易拔丝。

包覆纱分为单包覆纱与双包覆纱两种，区别在于包覆层数和外包层的每厘米圈数不同，单包覆纱是在氨纶外层包上一层长丝或纱，其缺点是由于施加于芯纱上每厘米包覆的圈数较小，特别是某些高伸长的弹力织物露芯较明显，使用在袜子、纬编内衣及弹力织物上。双包覆丝是氨纶丝外层包覆两层长丝或纱，这两层包覆方向相反。由于非弹性长丝以相反的螺旋转角对称包覆，因此，芯纱上不需加捻即可达到成纱弹力的平衡，但双包覆纱的加工费用较高，用于护腿、连裤袜、弹力织物、袜口、弹力带等。

8.4.4 合捻线

合捻线又称合股线，它是由伸缩性的氨纶丝边牵伸边与其他无弹性的两根纱并合加捻而成。一般在加装特殊喂纱装置的环定捻线机上生产。若把这种纱线退解，边使张力缓和边对整个纱线加上较轻的冲击，使各纱之间相互移动至稳定状态，其结果是氨纶丝进入纱芯中，其他无弹性的纱则成为外包层，使整个合捻线得到稳定。利用这种方法也可以生产各种花式捻线或三合一的捻线。

这种合捻线能达到：与其他各种纱线配合；适合于小批量、多品种的生产；根据用途来确定弹性；(4) 能配合使用与面料一致的外包层纱，使制品的外观与原料一致，并在染色后达到同一色相。

合捻线多用于织制粗厚织物，如弹力劳动布、弹力单面华达呢等，优点是条干均匀、产品洁净，缺点是手感太硬。氨纶丝有的露在外面，染色时与无弹性的纱着色不一样，造成产品花色差。这种产品不能织制深色织物。

氨纶的应用领域很广，不同国家对氨纶的用途各有偏重，欧美以游泳衣、紧身衣为主，亚洲以连裤袜、短袜为主。美国杜邦公司开发的Lycra 3D产品是氨纶与超细纤维Tatel结合而成的纤维，还开发了双组分尼龙与氨纶交织产品等。这些产品既突出超细纤维的柔软性，又显示氨纶的高弹性，穿着时伸缩自如，体现了人体美。1995～1996年秋冬季节，国际羊毛局和杜邦公司在欧洲推出羊毛织物与Lycra共混产品，这是一种国际上流行的服装面料，不仅具有毛织物的外观和良好的保暖性，而且织物回弹性好，结构新颖，适于制作大衣、西装、风衣等。

日本各大公司在积极开发传统产品的同时，还注重以下几个方面：发展耐高温的氨纶，以便与来源丰富的聚酯纤维共混，开拓更大的市场，如可乐丽公司生产的氨纶（Spantel、Qpelon）能与聚酯纤维一样耐120～130℃高温染色，并耐温190℃热定形；努力发展氨纶弹性外衣及非织造产品，这是氨纶应用的新市场；采用新技术开发氨纶弹性织物，发展高附加值精细纺织品，供给服装厂生产弹力服装。

聚氨酯弹性纤维在游泳衣上的应用要占整个应用的25%左右。随着氨纶在游泳衣上的应用，迫切需要解决氨纶在耐氯、耐水解等方面存在的问题。

8.4.5 无纺布的开发

日本钟纺和可乐丽公司开发出聚氨酯纤维的无纺布，其产品具有高伸缩性、手感柔软、透气性好、易加工等特点，主要用于医疗、电子工业，也可用来制作运动服等，是一种很有前途的纺织材料。据文献报道，所使用的聚氨酯原料是用聚酯二元醇（平均相对分子质量为500～3 000）、低分子二醇（相对分子质量小于500）及MDI制取的。在250～300℃条件下熔融纺丝、铺网制取聚氨酯纤维无纺布。

编写：陈　蕾（东华大学）
于俊荣（东华大学）
陈彦模（东华大学）

[General Information]
书名=中国材料工程大典　第6卷　高分子材料工程．上 - 杨鸣波，唐志玉
作者=BEXP
SS号=
加密地址=
页数=1014
下载位置=http://book11.5read.com/300-3/diskrdc/rdc88/04/!00001.pdg